Série A, n° 3936
N° d'ordre :
4787

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Enrique MELENDEZ-ANDREU

1re *THÈSE*

Étude cinétique de la déshalogénation argentique des éthers halohydriques

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 5 juin 1962 devant la Commission d'examen :

MM. PRÉVOST — *Président*
NORMANT, KIRRMANN, FREYMANN — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Série A, nº 3936
Nº d'ordre :
4787

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Enrique MELENDEZ-ANDREU

1re *THÈSE*

Étude cinétique de la déshalogénation argentique des éthers halohydriques

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 5 juin 1962 devant la Commission d'examen :

MM.	PRÉVOST	*Président*
	NORMANT	*Examinateurs*
	KIRRMANN	
	FREYMANN	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

A Monsieur le Professeur Charles PRÉVOST

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. le Professeur Ch. Prévost qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire, et qui m'a toujours prodigué ses conseils bienveillants,

à MM. Normant, Kirrmann et Freymann, Professeurs à la Sorbonne, qui m'ont fait l'honneur d'être Membres de mon Jury,

à Mlle J. Chauvelier, Maître de Conférences Adjoint, et à tous mes camarades de Laboratoire, pour l'aide et l'enrichissement de tout ordre qu'ils m'ont apportés.

Ce travail, commencé à l'aide d'une bourse du Ministère de l'Éducation Espagnol, n'a pu être mené à bien que grâce à l'allocation dont le Centre National de la Recherche Scientifique m'a fait bénéficier. Que ces Organismes veuillent bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Thèse de Paris, 1962.

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Paris
(Professeur Ch. Prévost)
1, rue Victor-Cousin, Paris 5e

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉSHALOGÉNATION ARGENTIQUE DES ÉTHERS HALOHYDRIQUES

Par

Enrique MELENDEZ-ANDREU

INTRODUCTION

La réaction entre un sel d'argent et un halogénure organique, employée depuis longtemps à des fins préparatives, figure parmi les premières réactions de substitution utilisées dans l'étude d'un des problèmes les plus importants de la Chimie Organique moderne : celui de la réactivité des substances organiques en relation avec leurs structures.

D'une façon générale, la connaissance des réactions de substitution présente un double intérêt : tout d'abord, c'est en synthèse les réactions les plus couramment employées et la compréhension de leur mécanisme est elle-même très importante ; ensuite, une réaction de substitution peut être considérée comme l'un des processus les plus simples, et son étude par des méthodes cinétiques ou autres peut servir de modèle à celle de transformations plus compliquées.

En ce qui concerne le cas précis de la déshalogénation argentique d'un halogénure organique, nous nous trouvons en présence d'une réaction qui constitue un cas particulier dans le schéma général des réactions de substitution postulé par l'École Anglaise [1] dont nous allons rappeler brièvement la conception dualistique des processus réactionnels :

Dans une réaction du type :

$$Y + R - X \rightarrow Y - R + X$$

il y a formation d'une liaison et rupture d'une autre. Elle peut être initiée soit par l'attaque du réactif Y sur la molécule R — X :

$$Y \ldots R - X \rightarrow Y - R + X$$

soit par la rupture de la liaison R — X, suivie de l'union de Y avec R :

$$R - X \rightarrow R + X \qquad Y + R \rightarrow Y - R$$

Ce raisonnement implique l'existence de deux mécanismes dans ces processus de substitution ; le premier qui s'accomplit en une seule étape, avec un transfert électronique synchrone de Y à R et de R à X, est appelé mécanisme bimoléculaire et est désigné par le signe S_N2. Le second, appelé mécanisme unimoléculaire S_N1, est un processus en deux étapes. La plus lente, l'ionisation de la liaison R — X déterminant la vitesse de

[1] C. K. Ingold, *Structure and mechanism in Organic Chemistry*. Chap. VII. Cornell University Press. New York, 1953.

réaction, est suivie par la réaction entre le carbocation formé et l'agent de substitution.

Les sigles de l'École Anglaise précisent seulement le caractère mono- ou biparticulaire de la phase la plus lente. Prévost [2], tenant à souligner la nature nucléophile ou électrophile de l'attaque qui est à la base de la réaction, représente l'action d'un sel d'argent sur un halogénure organique par le sigle S_N2 (C^+ PE) pour indiquer qu'il s'agit d'une réaction biparticulaire par un ion carbénium, déclenchée par une attaque électrophile.

Cependant le processus vrai des réactions par un ion carbénium n'a pu être élucidé que dans un petit nombre de cas. L'étude du processus de l'attaque d'un éther halohydrique par un sel d'argent est depuis de nombreuses années l'objet de recherches cinétiques au laboratoire du Professeur Prévost, à la Sorbonne [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9].

Dans le cadre de ces recherches, nous avons voulu étudier la réaction avec le nitrate d'argent de chacun des métamères allyliques :

$$(CH_3)_2C = CH - CH_2Cl \quad \text{et} \quad (CH_3)_2CCl - CH = CH_2$$

et comparer le rapport de leur vitesse respective, avec celui que nous pouvons prévoir en admettant que la réaction ait lieu par un ion carbénium et que les deux positions aptes à la substitution soient vinylogues. Dans ces conditions, seul l'empêchement stérique des deux métamères doit déterminer leur différence de vitesse et les modèles moléculaires nous font penser que le rapport de vitesse tertiaire/primaire doit être voisin de 3.

Or, nos expériences, déjà difficiles à réaliser étant donné la grande réactivité des deux métamères, nous ont fourni des résultats assez surprenants [10] [11]. Si le chlorure tertiaire réagit plus vite que le primaire, le rapport de leurs constantes de vitesse varie d'une façon appréciable avec la nature du milieu et, de plus, un certain nombre de courbes cinétiques — chlore minéralisé en fonction du temps — présentent un point d'inflexion, ce qui nous interdit tout calcul de constantes de vitesse. En outre, nous avons pu constater que, dans certaines conditions expérimentales, la lumière ou le rayonnement U. V. et le chlorure d'argent fraîchement précipité ont une influence sur la vitesse de réaction.

Il était donc difficile dans une réaction qui s'avérait assez complexe de départager les divers facteurs qui déterminent la vitesse de réaction de chaque métamère et de vérifier si l'empêchement stérique est seul responsable de la vitesse plus lente observée pour le chlorure primaire.

Une étude fine de la réaction nous est alors apparue indispensable. Il fallait trouver des conditions expérimentales pour lesquelles le rapport de vitesses, ayant un sens précis, nous permettait la vérification de l'hypothèse de départ. Une meilleure connaissance du mécanisme de la réaction et des facteurs qui peuvent l'influencer exige un travail systématique de longue haleine, que nous ne pouvions pas réaliser avec le couple de métamères allyliques, étant donné leur fragilité et les difficultés expérimentales qu'elle engendre.

C'est pourquoi nous avons choisi la série de bromures aliphatiques primaires normaux, faciles à purifier et d'une réactivité moindre, ce qui simplifie considérablement le travail expérimental. De plus, nous ne risquions pas de trouver des réactions d'élimination avec formation d'oléfines, comme c'est le cas avec les halogénures secondaires ou tertiaires.

Avec cette série, composée du bromure de méthyle et ses homologues supérieurs jusqu'au bromure de *n*-heptyle, nous avons étudié la réaction du nitrate et du perchlorate d'argent dans toute la gamme de mélanges hydroacétoniques, nous assurant au départ la solubilité complète des réactifs. Nous avons choisi ce genre de solvants afin d'avoir la possibilité d'étudier l'influence de la polarité, du pouvoir solvatant et de la teneur en composant hydroxylé du milieu, sur la réaction.

Cette étude systématique s'est vite avérée intéressante. Elle nous a d'abord permis l'étude de l'influence d'un ion commun, des produits de réaction et des variations des concentrations relatives. Ensuite nous avons pu mettre en évidence le rôle du solvant vis-à-vis de l'halogénure organique et du sel d'argent, à la lumière des plus récentes théories sur la dissociation des électrolytes dans des solvants non aqueux ou des mélanges hydroorganiques. Enfin, nous avons pu comparer nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature pour la même réaction dans des milieux hydroalcooliques et aborder le problème de l'inversion de vitesses des bromures de méthyle et d'éthyle, par rapport à celle d'une réaction de solvolyse pure.

---

[2] Ch. PRÉVOST et C. GEORGOULIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **24**, 1185.
[3] Ch. PRÉVOST, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, **214**, 357.
[4] Ch. PRÉVOST et H. MARTIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 1626.
[5] Ch. PRÉVOST et R. BOYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 782.
[6] Ch. PRÉVOST et E. SINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1068.
[7] Ch. PRÉVOST, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 288.
[8] J. LANDAIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1320.
[9] Ch. PRÉVOST et C. GEORGOULIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 3450.
[10] E. MELENDEZ, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 2266.
[11] Ch. PRÉVOST et E. MELENDEZ, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1961, **57** [B], 51.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Les premiers travaux, concernant les réactions de déshalogénation argentique, remontent à la fin du siècle dernier. Beckurts et Otto [12] [13] montrent que les acides halogénopropioniques réagissent quantitativement avec le nitrate d'argent selon l'équation :

$$CH_3 - CHX - COOH + AgNO_3 + H_2O \rightarrow CH_3 - CHOH - COOH + AgX + HNO_3.$$

Chiminello [14] décrit l'action du nitrate d'argent sur l'iodure d'éthyle dans l'éthanol. A 0°, la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations, mais l'élévation de la température provoque une chute progressive des constantes de vitesse en fonction du temps.

Nef [15] a été le premier à présenter une théorie d'ensemble des réactions étudiées jusqu'alors. Il suppose que les substances organiques peuvent se dissocier en solution, sous l'influence des réactifs antagonistes. L'iodure d'éthyle serait susceptible de se dissocier soit sous forme alkylène, soit sous forme alkylidène :

$$CH_3 - CH_2I \rightarrow \begin{cases} CH_2 = CH_2 + IH \\ CH_3 - CH + IH. \end{cases}$$

La potasse alcoolique provoquerait presque exclusivement la dissociation alkylène, tandis que le nitrate d'argent donnerait lieu aux deux types de dissociation.

Cette théorie suscita une vive polémique. Von Biron [16] l'attaqua violemment tandis que Burke et Donnan la défendaient énergiquement. Cependant, à la lumière de leurs propres expériences, ils durent renoncer à la théorie de Nef.

C'est à eux et à Senter que nous devons les premières recherches systématiques sur la réaction des halogénures organiques avec les sels d'argent.

Burke, Donnan et Potts [17] [18] [19] ont étudié la réaction des iodures d'alcoyle avec plusieurs sels d'argent, dans l'éthanol ou des mélanges eau-éthanol. Ils signalent essentiellement que :

a) la réaction est du premier ordre en R — X mais que l'ordre partiel en $AgNO_3$ oscille entre 1 et 2 ;

b) les produits de réaction tels que HNO_3, R — NO_3 ou R — O — R′ ne modifient pas la vitesse ;

c) l'addition d'ion nitrate sous forme de sel de calcium ou d'ammonium accélère la réaction ;

d) la réaction paraît être autocatalytique puisque la constante de vitesse dépend des concentrations initiales ;

e) par contre la réaction effectuée dans l'acétonitrile comme solvant semble normale.

En résumé, ils admettent d'accord avec Euler [20] que la réaction n'est pas ionique et que c'est le nitrate d'argent moléculaire qui réagit avec formation possible d'un intermédiaire du type $(AgC_2H_5X)^+$.

Senter [21] [22] [23] étudie la réaction entre $AgNO_3$ et des acides α-bromés. Il observe un effet accélérateur de AgBr, plus accentué dans l'eau que dans l'éthanol et un effet retardateur de HNO_3, la réaction étant du deuxième ordre et sa vitesse proportionnelle aux concentrations initiales.

Pearce et Weigle [24] signalent eux aussi que la réaction entre l'iodure d'éthyle et le nitrate d'argent en milieu alcoolique est du deuxième ordre, les constantes de vitesse étant plus sensibles aux variations de concentrations initiales en $AgNO_3$ qu'à celles en iodure d'éthyle.

Les travaux de Baker [25] avec les dérivés du bromure de benzyle et de Kappanna [26] avec les α-bromoacides font ressortir l'importance de la catalyse par l'halogénure d'argent précipité.

Ingold, Hughes et col. [27] [28] [29] [30] reprennent les travaux de Kappanna, mais avec des esters des

---

[12] H. Beckurts et R. Otto, *Ber.*, 1881, **14**, 576.
[13] H. Beckurts et R. Otto, *Ber.*, 1885, **18**, 222.
[14] V. Chiminello, *Gazz. chim. ital.*, 1895, **25**, 410.
[15] J. U. Nef, *Ann. Chem.*, 1899, **309**, 126.
[16] E. von Biron, *J. Russ. phys. Chem. Soc.*, 1900, **30**, 667.
[17] K. A. Burke et F. G. Donnan, *J. Chem. Soc.*, 1904, **85**, 555.
[18] K. A. Burke et F. G. Donnan, *Z. Phys. Chem.*, 1909, **69**, 148.
[19] F. G. Donnan et H. E. Potts, *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1882.
[20] H. Euler, *Ber.*, 1906, **39**, 2726.
[21] G. Senter, *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 346.
[22] G. Senter, *J. Chem. Soc.*, 1911,, **9995**.
[23] G. Senter et A. W. Poter, *J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 1049.
[24] J. N. Pearce et O. M. Weigle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **48**, 243.
[25] J. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1934, 987.
[26] A. N. Kappanna, *Proc. Indian. Acad. Sci.*, 1935, **2**, 512.
[27] E. D. Hughes, C. K. Ingold et S. Masterman, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1236.
[28] W. A. Cowdrey, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1243.
[29] I. Dostrovsky et E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1946, 169.
[30] I. Dostrovsky, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1946, 173.

acides α-bromés optiquement actifs et ils concluent que leur réaction avec le nitrate d'argent s'effectue sur la surface du AgBr précipité et qu'elle conduit à des produits racémisés, avec rétention de structure prépondérante, tandis que dans le cas du bromo-2 octane, les produits de réaction sont racémisés avec inversion.

Avec ces résultats, Ingold et Hughes classent la réaction d'un halogénure organique avec un sel d'argent, comme une réaction de substitution S_N1, catalysée par le sel d'argent, dont le rôle n'est autre que de favoriser l'ionisation de la molécule organique.

Bientôt de nouveaux travaux font ressortir la rigidité excessive de cette classification. Par détermination du taux de transposition dans les produits de la réaction entre les chlorures métamères de crotyle et de méthylvinylméthyle et l'acétate d'argent, Young et col. [31] [32] sont amenés à considérer la concurrence de deux mécanismes S_N1 et S_N2 respectivement, qui se réaliserait à l'aide d'un ion carbénium non libre.

Prévost et son École [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10], tout en soulignant la complexité de la réaction, et le rôle que la nature de la molécule organique y joue, la classent parmi les réactions S_N2, avec formation d'un ion carbénium, déclenchée par une attaque électrophile. Récemment, Georgoulis [33], dans une étude sur la réaction du nitrate d'argent avec les chlorures métamères de crotyle cis et trans et de méthylvinylméthyle, l'a définie comme un exemple de mésomécanisme [34].

Kornblum [35] [36] [37] [38], dans une étude très complète du point de vue produits de réactions, mais qui ne contient pas de données cinétiques, a passé en revue la réactivité de plusieurs dérivés halogénés aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires, vis-à-vis du nitrite d'argent. La réaction effectuée dans l'éther anhydre présente des caractéristiques des réactions S_N1 aussi bien que des réactions S_N2.

L'objection majeure au travail de Kornblum réside dans l'hétérogénéité initiale du milieu réactionnel ; mais Hammond et Hawthorne [39] travaillent dans l'acétonitrile, s'assurant ainsi la solubilité complète des produits de départ et de réaction. Ils postulent l'existence d'un état de transition formé par une paire d'ions rigidement orientés et soulignent que les étapes qui déterminent la vitesse et les produits de réaction sont différentes.

Entre temps, d'autres auteurs, avec des objectifs plus restreints, ont apporté cependant des précisions intéressantes. Ainsi, Redies et Iredale [40], dans leur travail avec le perchlorate d'argent et l'iodure de méthyle, trouvent des réactions catalysées par l'iodure d'argent, dont l'ordre varie entre 2 et 2 1/2 selon les concentrations.

Gand [41] [42] [43] étudie l'action du nitrate d'argent sur les iodures de méthyle, éthyle et *n*-propyle, dans l'eau. La réaction est du premier ordre et Gand conclut que la vitesse est réglée par la dissociation ionique de l'halogénure organique.

Les vitesses relatives des réactions des bromures de méthyle, éthyle, *n*-propyle, isobutyle et néopentyle, avec $AgNO_3$, dans un milieu hydroalcoolique ont été déterminées par Dostrovsky et Hughes [29] [30]. La réaction est du second ordre et la séquence de vitesses observée Me < Et > *n*-Pr ne peut pas s'expliquer par la seule intervention d'un processus d'ionisation.

Murakami et Oae [44] [45] [46], dans une série de mémoires sur la réactivité des halogénures organiques, ont été amenés à étudier leur réaction avec le nitrate d'argent. Elle est du second ordre, mais sensible à l'addition de faibles quantités de chlorure d'argent.

L'emploi de l'acétonitrile ou même de la pyridine comme solvants s'est généralisé. C'est ainsi que Boschan [47] et Norris [48], dans l'étude des réactions des chloroformiates et des chlorures de dialcoylcarbamyle avec le nitrate d'argent ont utilisé l'acétonitrile. Les réactions sont du deuxième ordre et les auteurs proposent un mécanisme cyclique ou bien l'intervention de paires d'ions.

Par ailleurs, Vona et Steigman [49] étudient la réaction d'halogénures primaires et secondaires aliphatiques avec le nitrate d'argent, dans la pyridine, mais comme ce solvant provoque un déplacement nucléophile de l'halogène assez important, ils n'accordent à l'ion argent qu'une assistance électrophile qui ne doit pas modifier le mécanisme.

---

[31] J. D. ROBERTS, W. G. YOUNG et S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2157.

[32] W. G. YOUNG et L. J. ANDREWS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 421.

[33] C. GEORGOULIS, *Ann. Chim.*, 1961, **6**, 5.

[34] Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **24**, 1489.

[35] N. KORNBLUM, B. TAUB et H. E. UNGNADE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3209.

[36] N. KORNBLUM, R. A. SMILEY, H. E. UNGNADE, A. M. WHITE, B. TAUB et S. A. HERBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5528.

[37] N. KORNBLUM, L. FISHBEIN et R. A. SMILEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6261.

[38] N. KORNBLUM, R. A. SMILEY, R. K. BLACKWOOD et D. C. IFFLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6269.

[39] G. S. HAMMOND, M. F. HAWTHORNE, J. H. WATERS et B. M. GRAYBILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 704.

[40] M. F. REDIES et T. IREDALE, *J. Phys. Chem.*, 1944, **48**, 224.

[41] A. TIAN et E. GAND, *C. R. Acad. Sci.*, 1937, **204**, 1811.

[42] E. GAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 511.

[43] E. GAND, *Bull. Soc Chim.*, 1945, **12**, 303.

[44] M. MURAKAMI, S. OAE et S. TAKEUCHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 1.

[45] M. MURAKAMI et S. OAE, *Memoirs Inst. Sci. Ind. Res. Osaka*, 1951, 173.

[46] S. OAE et C. A. Van Der WERF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2724.

[47] R. BOSCHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3341.

[48] W. P. NORRIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3346.

[49] J. A. VONA et J. STEIGMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1095.

De l'examen de toutes ces données bibliographiques, il apparaît que le souci des auteurs de s'assurer au début de la réaction, un système réactionnel homogène et une ionisation du sel d'argent aussi complète que possible, a motivé l'emploi presque exclusif, d'eau, d'alcool et de mélanges hydroalcooliques ou hydroacétoniques comme solvants.

En effet, dans des milieux inertes comme l'éther, lorsque les sels d'argent sont insolubles, la réaction ne peut avoir lieu qu'à la surface des cristaux, ce qui, forcément, la limite et la complique.

D'autres substances purement organiques (acétonitrile, pyridine) qui, elles, solubilisent les sels d'argent par formation de complexes, présentent par contre le désavantage de réagir rapidement avec les halogénures organiques. Cet inconvénient se retrouve aussi pour les solvants hydroxylés, mais dans plusieurs cas, il a été constaté que la solvolyse était trop lente pour concurrencer sérieusement la réaction du sel d'argent.

Les premiers travaux de Beckurts ont montré que les produits formés au cours de la réaction, dépendent en premier ressort de la nature du milieu, et que l'anion qui introduit l'argent ne joue qu'un rôle secondaire. Wegscheider et Frankl [50] ont été les premiers à admettre que les produits normaux de la réaction sont obtenus dans un milieu exempt d'eau ou d'alcool.

D'autres auteurs soulignent que dans des milieux peu polaires et de faible pouvoir nucléophile, le produit principal de la réaction est l'ester de l'anion qui accompagne l'argent.

L'influence des produits de réaction est un des problèmes les plus délicats posés par l'examen des travaux relatifs à ce sujet. Il semble toutefois bien établi que l'action retardatrice de l'acide, produit au cours de la réaction, se manifeste seulement dans le cas des acides α-halogénés, leurs esters et sels de sodium. En ce qui concerne le rôle de l'halogénure d'argent précipité, les données sont plus contradictoires. Depuis les travaux de Senter montrant que le bromure d'argent accélère la réaction des acides α-bromés, Kappanna et Ingold ont esquissé un schéma réactionnel faisant intervenir la surface de l'halogénure d'argent précipité. Des travaux publiés jusqu'ici, il ressort que l'effet accélérateur des halogénures d'argent n'existe pas dans tous les cas, et qu'il est plus sensible dans les milieux hydroxylés. Il s'agit donc d'un phénomène dépendant fortement de la nature du milieu.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

I. — Matières premières

Les produits utilisés dans la présente étude sont tous commerciaux. Cependant, en raison du caractère quantitatif de toute étude cinétique, et de l'influence que certaines traces d'impuretés peuvent exercer sur la réaction elle-même, une attention particulière a été accordée aux processus de purification et aux méthodes de contrôle du degré de pureté de chaque produit.

A. **Bromures organiques.** — Les bromures d'alcoyle, à l'exception de celui de méthyle, ont été purifiés selon la méthode de McCullough et Cortese [51]. Après lavage à l'eau, ils ont été séchés sur bromure de calcium et fractionnés sur une colonne à remplissage de 40 cm de hauteur.

Les critères de pureté que nous avons utilisés sont, en plus du point d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction. Un contrôle supplémentaire est d'ailleurs donné par la chromatographie en phase vapeur, qui nous a permis de déceler les traces d'impuretés lorsqu'elles existaient.

Les chromatogrammes ont été effectués avec un appareil Perkin-Elmer 188, muni d'une colonne O aux graisses de silicones.

a) **Bromure de méthyle :**

$E_{758} = 3°5$. Litt. [52]. $E_{760} = 3°56$.

b) **Bromure d'éthyle :**

$E_{763} = 38°4$. Litt. [53]. $E_{765} = 38°5$.
$n_D^{20} = 1{,}4240$. Litt. [53] ; $n_D^{20} = 1{,}4246$.
$d_4^{20} = 1{,}4610$. Litt. [53] ; $d_4^{20} = 1{,}4604$.

c) **Bromure de *n*-propyle :**

$E_{750} = 70°3$. Litt. [53] [54]. $E_{760} = 71°0$; $E_{752} = 70°5$.
$n_D^{20} = 1{,}4342$. Litt. [53] [54] ; $n_D^{20} = 1{,}4343$; $n_D^{20} = 1{,}4348$.
$d_4^{20} = 1{,}3540$. Litt. [53] [54] ; $d_4^{20} = 1{,}3513$; $d_4^{20} = 1{,}3548$.

C. P. V. : T = 88° ; $p = 14$; débit = 0,4 ; temps de rétention = 13 min. 30 sec.

[50] R. Wegscheider et E. Frankl, *Monatsh. Chem.*, 1907, **28**, 79.
[51] R. McCullough et F. Cortese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 225.
[52] C. J. Egan et J. D. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2098.
[53] A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1943, 636.
[54] J. Timmermans et F. Martin, *J. Chim. Phys.*, 1926, **23**, 746,

d) **Bromure de *n*-butyle :**

$E_{764} = 100°5$. Litt. [53]. $E_{768} = 101°0$.
$n_D^{20} = 1,4398$. Litt. [53] ; $n_D^{20} = 1,4399$.
$d_4^{20} = 1,2750$. Litt. [53] ; $d_4^{20} = 1,2744$.
C. P. V. : T = 88° ; $p = 14$; débit = 0,4 ; temps de rétention = 22 min. 45 sec.

e) **Bromure de *n*-pentyle :**

$E_{95} = 67°5$. Litt. [53]. $E_{764} = 128°5$.
$n_D^{20} = 1,4461$. Litt. [53] ; $n_D^{20} = 1,4450$.
$d_4^{20} = 1,2198$. Litt. [53] ; $d_4^{20} = 1,2190$.
C. P. V. : T = 106° ; $p = 14$; débit = 0,4 ; temps de rétention = 32 min. 15 sec.

f) **Bromure de *n*-hexyle :**

$E_{46} = 72°7$-$72°9$. Litt. [53]. $E_{746} = 153°5$.
$n_D^{20} = 1,4485$. Litt. [53] ; $n_D^{20} = 1,4478$.
$d_4^{20} = 1,1751$. Litt. [53] ; $d_4^{20} = 1,1748$.
C. P. V. : T = 105° ; $p = 20$; débit = 0,7 ; temps de rétention = 33 min. 30 sec.

g) **Bromure de *n*-heptyle :**

$E_{17} = 68°5$. Litt. [53]. $E_{758} = 177°5$.
$n_D^{20} = 1,4511$. Litt. [53] ; $n_D^{20} = 1,4505$.
$d_4^{20} = 1,1409$. Litt. [53] ; $d_4^{20} = 1,1401$.

Pour le bromure de *n*-pentyle, la chromatographie en phase vapeur nous a révélé l'existence de 0,2 p. 100 d'impureté qui correspond vraisemblablement à la présence d'une trace de bromure d'hexyle. Dans tous les autres cas, les produits ne présentent qu'un seul pic.

Les solutions acétoniques de ces bromures ont été préparées avant chaque essai cinétique, par pesée du bromure approprié dans une fiole jaugée, et addition d'acétone anhydre jusqu'au trait de jauge à une température de 20°.

Pour vérifier le titre de ces solutions, nous prélevons un volume donné que nous laissons réagir à temps infini avec un excès d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. Le dosage de l'ion argent qui n'a pas réagi nous permet le calcul du titre exact de la solution de bromure organique. Afin d'éliminer les erreurs de dosages produites par l'occlusion du nitrate d'argent dans le bromure d'argent précipité [55], nous traitons le mélange réactionnel par l'ammoniaque jusqu'à dissolution complète du bromure d'argent, que nous reprécipitons ensuite, par l'acide nitrique, à chaud et en agitant. De cette façon, nous obtenons des résultats reproductibles à moins de 1 p. 100 en valeur absolue.

B. **Sels d'argent.** — Les solutions de nitrate d'argent ont été préparées soit par pesée du sel R. P., dans une fiole jaugée et addition d'eau jusqu'au trait de jauge, soit à partir de solutions type (Titrisol) diluées avec de l'eau jusqu'au volume adéquat, la température étant toujours de 20°.

Comme le perchlorate d'argent commercial comporte une charge stabilisante qui peut gêner nos mesures cinétiques, nous avons préféré préparer nous-mêmes les solutions aqueuses, à partir du carbonate d'argent R. P. et de l'acide perchlorique R. P. (trihydrate à 65 p. 100, $d = 1,615$).

Le mode opératoire est classique : le carbonate d'argent, en léger excès, est ajouté par petites portions à l'acide perchlorique. Quand le dégagement de gaz carbonique est terminé, le *p*H de la solution n'est que légèrement acide et le résidu insoluble est séparé par filtration. La solution de perchlorate d'argent ainsi obtenue nous a servi pour la préparation de solutions plus diluées.

Les titres des solutions des sels d'argent ont été contrôlées par dosage de l'ion Ag^+ avec le sulfocyanure de potassium, selon la méthode de Charpentier-Vohlard.

C. **Solvants.** — L'acétone qui rentre dans la composition de tous les milieux réactionnels utilisés a été l'objet d'une purification très soigneuse.

La méthode employée est celle décrite par Conant et Kirner [56]. Après traitement et distillation sur permanganate de potassium, l'acétone est abandonnée un mois sur chlorure de calcium anhydre broyé. Elle est fractionnée ensuite sur une colonne à remplissage de 80 cm de hauteur, tout l'appareil de distillation étant convenablement protégé de l'humidité de l'atmosphère.

La teneur en eau de l'acétone ainsi purifiée a été contrôlée par des mesures spectrophotométriques dans l'infra-rouge [57]. En aucun cas, elle n'a dépassé 2 p. 1 000.

L'éther ordinaire a été distillé sur carbonate de sodium.

L'éther de pétrole employé est la fraction E : 35°-70°.

D. **Autres produits.** — Les solutions titrées de sulfocyanure de potassium et acide sulfurique ont été préparées à partir de solutions type « Fixanal » ou « Titrisol » ; celles de produits solides faciles à obtenir en qualité R. P. (chlorure de sodium, nitrate de sodium) ont été préparées par gravimétrie.

Les correspondances entre les différentes solutions titrées ont été vérifiées avant chaque série de mesures cinétiques.

[55] K. FAJANS et W. FRANKENBURGER, *Z. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 255.

[56] J. B. CONANT et W. R. KIRNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 232.

[57] P. J. LUCCHESI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4229.

II. — Méthodes cinétiques

Les essais cinétiques ont été effectués dans des ampoules scellées, pour les bromures de méthyle et d'éthyle et dans des flacons à fermeture étanche pour les homologues supérieurs. Le volume total de mélange réactionnel était de 9 ml dans le premier cas et de 25 ml dans le second, de sorte que la phase vapeur représentait au maximum 10 p. 100 du volume total.

Le mode opératoire utilisé est classique pour ce genre d'essais cinétiques : des quantités déterminées d'acétone et d'eau sont introduites dans chaque ampoule ou bouteille, au moyen de burettes de précision. Le volume approprié de solution de sel d'argent est ajouté ensuite avec une pipette étalonnée.

Pour les essais en ampoules, la quantité calculée d'halogénure organique est rapidement additionnée au mélange précédent, et l'ampoule scellée immédiatement est aussitôt introduite dans le thermostat. Par contre, les bouteilles fermées contenant déjà le sel d'argent en solution sont abandonnées 30 minutes environ dans le thermostat pour atteindre l'équilibre de température, avant d'ajouter le volume adéquat de solution de bromure d'alcoyle.

Pendant toute la durée de l'essai, la température est constante à moins de 0°1.

A des intervalles de temps réguliers, les récipients sont sortis du thermostat et leur contenu versé dans un mélange de trempe à 0°, contenant 100 ml d'eau et 50 ml d'éther. La phase éthérée s'empare du bromure organique et le sel d'argent qui reste en solution aqueuse est dosé par la méthode de Charpentier-Volhard.

La production d'acide nitrique ou perchlorique a été suivie d'une façon analogue, l'acide étant dosé par alcalimétrie.

Pour les essais effectués avec du perchlorate d'argent, ou pour ceux ayant pour but la mesure de l'acide libéré au cours de la réaction, l'éther ordinaire du mélange de trempe a été remplacé par de l'éther de pétrole. E : 35°-70°.

III. — Etude physico-chimique des réactifs

La réaction dont nous avons entrepris l'étude a lieu dans des milieux réels, capables de marquer de leur « personnalité » l'évolution du processus réactionnel.

Pour essayer de préciser le rôle du solvant, nous avons réalisé des changements systématiques de sa composition, qui se traduisent par des variations de ses caractéristiques physico-chimiques en fonction desquelles nous pouvons discuter nos résultats cinétiques.

Mais les changements de milieu considérés modifient aussi l'état physico-chimique initial de nos réactifs. Il nous a donc paru souhaitable de préciser l'influence du solvant sur nos produits de départ. Nous avons fait appel aux nombreuses données bibliographiques existantes ainsi qu'à nos recherches personnelles.

A. **Bromures organiques.** — Nous avons abordé l'étude des bromures d'alcoyle au moyen de mesures spectrophotométriques dans l'infra-rouge. Les fréquences dues aux vibrations de valence carbone-brome étaient déjà assignées [58] mais nous avons voulu vérifier jusqu'à quel point les bandes correspondantes restent inchangées, en fonction des variations de la composition du milieu.

Le spectrophotomètre utilisé est du modèle Perkin-Elmer 21 A muni d'un prisme et de cuves en KBr. L'échelle des longueurs d'ondes s'étend de 10 à 25 microns.

Nous avons d'abord établi le spectre des différents bromures à l'état liquide pur. Les fréquences repérées pour les vibrations de valence carbone-brome sont les suivantes :

Bromure d'éthyle	559 cm^{-1}
» *n*-propyle	562 cm^{-1} et 645 cm^{-1}
» *n*-butyle	562 cm^{-1} et 642 cm^{-1}
» *n*-pentyle	562 cm^{-1} et 642 cm^{-1}
» *n*-hexyle	562 cm^{-1} et 644 cm^{-1}

Pour le bromure de *n*-propyle et ses homologues supérieurs Brown et Sheppard [58] attribuent la bande dont la fréquence est la plus élevée à l'isomère de rotation trans et la bande de la région de 562 cm^{-1} aux formes gauches.

Des mesures d'intensité de ces deux bandes nous permettent de conclure que, pour le bromure de *n*-propyle, les formes trans et gauche ont des poids statistiques approximativement égaux. La forme trans devient prépondérante lorsqu'on passe aux bromures de *n*-butyle et de *n*-pentyle (52 et 55 p. 100 respectivement). Le bromure de *n*-hexyle présente le même rapport trans/gauche que le bromure de *n*-pentyle. Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [59] [60].

L'acétone, solvant qui rentre dans la composition de tous les milieux employés dans nos essais cinétiques, présente dans cette région une bande à 780 cm^{-1} et une autre à 523 cm^{-1} [61]. Cette dernière, très large, est un peu gênante pour l'étude de la bande due aux formes gauches des bromures aliphatiques (562 cm^{-1}).

[58] J. K. Brown et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 535.
[59] T. Yoshino et H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, 1957, **35**, 339.
[60] Y. A. Pentin et V. M. Tatevskii, *Ser. Fiz. Mat. Estestven Nauk*, 1955, **2**, 63.
[61] J. Lecomte, M. J. Josien et J. Lascombe, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, **23**, 163.

Par contre, la vibration correspondant à l'isomère de rotation trans peut être facilement étudiée, puisqu'elle se trouve dans une région (640 cm^{-1}) où l'acétone ne présente aucune absorption.

En solutions acétoniques, les bromures de *n*-propyle et de *n*-hexyle, pris à titre d'exemple, présentent la bande trans déplacée de 4 cm^{-1} vers les basses fréquences, la bande gauche restant pratiquement inchangée. Les rapports d'intensité de ces deux bandes sont, aux erreurs d'expérience près, identiques à ceux des mêmes bromures à l'état liquide pur.

Malheureusement, nous n'avons pas pu opérer en solutions hydroacétoniques, car l'eau absorbe fortement dans cette région. Nous nous sommes bornés à substituer l'éthanol à l'eau, mais dans des mélanges contenant jusqu'à 15 p. 100 d'alcool en volume, le spectre des bromures est analogue à celui trouvé pour les solutions dans l'acétone anhydre.

Les travaux de Yoshino et Bernstein [59] montrent qu'entre les configurations trans et gauche il y a une différence d'énergie de 0,8 kcal.$mol.^{-1}$, les formes gauches possédant l'énergie totale la plus élevée [62]. Il est donc logique de penser que les formes gauches ont une énergie de liaison plus petite que les formes trans, ce qui est d'ailleurs facile à démontrer, tout au moins qualitativement, si nous comparons les constantes de force de la liaison carbone-brome de chaque isomère de rotation. La constante de force étant la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la distance internucléaire [63], nous avons une relation fonctionnelle du type $E = \int\int_{r_e}^{\infty} k dr^2$ qui relie la constante de force à l'énergie nécessaire pour rompre la liaison chimique, c'est-à-dire pour faire passer la distance interatomique de r_e à l'infini.

Le calcul de la constante de force, à partir de données spectrophotométriques, n'est exact qu'en première approximation, du fait qu'il fait intervenir la masse réduite du vibrateur considéré. Si nous prenons le vibrateur carbone-brome isolé, nous négligeons le reste de la molécule, ce qui introduit une erreur assez forte, car l'existence d'une configuration trans ou gauche a une répercussion sur le reste de la molécule comme le montre le spectre infra-rouge.

Toutefois, les constantes de force ainsi calculées nous donnent une première idée de l'énergie qu'il faut fournir à la molécule pour rompre la liaison carbone-brome. Pour les bromures étudiés, elles sont de :

Bromure de méthyle	k_f	$= 2{,}28 . 10^5$ dynes cm^{-1}
Bromure d'éthyle	k_f	$= 1{,}81 . 10^5$ dynes cm^{-1}
Homologues supérieurs	$k_{f\,trans}$	$= 2{,}66 . 10^5$ dynes cm^{-1}
	$k_{f\,gauche}$	$= 1.82 . 10^5$ dynes cm^{-1}

Le bromure d'éthyle présente la constante de force la plus faible, ce qui indique que sa liaison carbone-brome est la plus facile à rompre. La configuration gauche des homologues supérieurs a aussi une constante de force faible, mais celle de la forme trans est assez élevée, ce qui doit faire augmenter de beaucoup l'énergie de liaison globale.

Dans le raisonnement précédent, nous avons supposé que tous les bromures ont la même distance interatomique carbone-brome, égale à 1,90 Å. En réalité, cette valeur n'est qu'une moyenne pondérée des résultats trouvés pour différents bromures, au moyen de méthodes de mesures assez variées [64]. L'emploi de la distance interatomique propre à chaque bromure et d'une constante de force calculée avec plus de rigueur, tendrait à réduire les écarts d'énergie de liaison, mais les approximations grossières utilisées nous donnent une idée assez juste du problème.

L'existence de deux formes isomères de rotation a été démontrée aussi par des études du moment dipolaire [65]. Les deux configurations possèdent des moments dipolaires différents, le plus élevé correspondant aux formes gauches et le plus faible aux formes trans. Lorsque la température diminue, la forme la plus stable doit devenir prépondérante. Or, l'expérience montre que le moment dipolaire des produits possédant des isomères de rotation diminue lorsque la température s'abaisse, ce qui nous permet de conclure que la forme trans est la plus stable.

B. **Sels d'argent.** — Pour l'étude des solutions acétoniques ou hydroacétoniques de nitrate et de perchlorate d'argent, aucune voie d'approche ne nous a semblé meilleure que celle faisant appel à des données conductimétriques.

Les références bibliographiques, très nombreuses, signalent sans équivoque les divergences existant entre le comportement conductimétrique du nitrate d'argent en solution acétonique et la loi d'Onsager [66] [67] [68]. D'après Ross-Kane [69] il se comporte en solutions acétoniques comme un électrolyte très faible, dissocié à seulement 10 p. 100 pour une concentration N/2 000.

Dippy [70] a étudié la conductivité du nitrate d'argent dans l'acétone et a remarqué la ressemblance de la

[62] J. K. BROWN et N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 1164.
[63] S. BRATOZ, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 2050.
[64] L. PAULING, *The Nature of the chemical bond*. Pg. 167. Cornell University Press. New York, 1948.
[65] H. J. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 897.
[66] J. W. MCBAIN et S. S. KISTLER, *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 130.
[67] R. A. ROBINSON et C. W. DAVIES, *J. Chem. Soc.*, 1937, 574.
[68] V. S. GRIFFITHS et K. S. LAWRENCE, *Research Corresp.*, 1953, **6**, 58.
[69] N. L. ROSS-KANE, *Ann. Reports Chem. Soc.*, 1930, **27**, 340.
[70] J. F. J. DIPPY, H. O. JENKINS et J. E. PAGE, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1387.

courbe $\Lambda \mid \sqrt{c}$ avec celle de Fuoss [71] pour la conductivité du nitrate de tétraisoamylammonium dans le dioxanne. Le raisonnement de Fuoss pour expliquer ce genre de courbes (fig. 1) implique l'existence d'associations ioniques qui, dans le cas du nitrate d'argent, se traduisent par les équilibres :

$$AgNO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + NO_3^- \rightleftharpoons Ag^+NO_3^- \text{ (paires d'ions)}$$

$$\left[\begin{matrix} Ag^+NO_3^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag^+NO_3^-Ag^+ \\ Ag^+NO_3^- + NO_3^- \rightleftharpoons NO_3^-Ag^+NO_3^- \end{matrix}\right] \text{ (ions triples)}$$

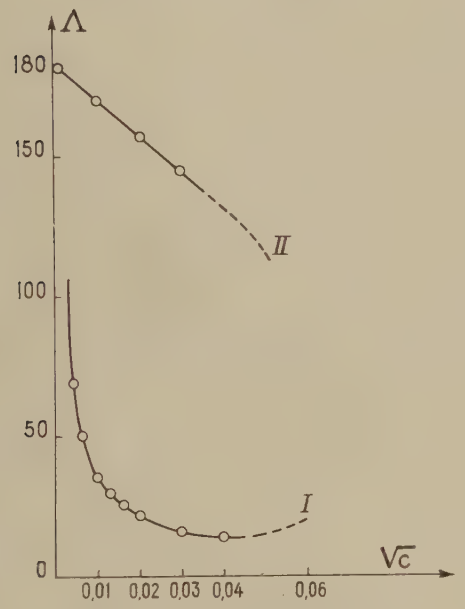

FIG. 1. — *Conductivité des solutions acétoniques de nitrate* (I) *et perchlorate* (II) *d'argent en fonction de la concentration* (D'après Dippy et Griffiths).

Nous pouvions nous attendre à une ionisation plus ou moins complète dans des solutions très diluées, mais, au fur et à mesure que la concentration de nitrate d'argent augmente, il y a formation de paires d'ions d'abord, ensuite d'ions triples. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1, la courbe de la conductivité en fonction de la concentration présente au début une chute rapide due à la formation de paires d'ions, ensuite un minimum qui correspond à la présence, en parties égales, d'ions simples et d'ions triples et enfin, une remontée de la courbe, aux plus fortes concentrations, due à la prépondérance des ions triples.

Fuoss définit une concentration critique :

$$C_0 = f_T \cdot 10^{-7}\ D^3$$

à partir de laquelle il faut tenir compte des ions triples pour tous les calculs de conductivité. Nous avons calculé cette concentration pour plusieurs mélanges hydroacétoniques à une température de 50°. Nos résultats sont présentés dans le tableau I. Les constantes diélectriques qui y figurent sont celles données par Akerlöf [72] pour la température citée.

TABLEAU I

Solvant	D	C_0
Acétone anhydre	17	N/525
Acétone + 10 p. 100 H_2O . .	23	N/240
Acétone + 20 p. 100 H_2O . .	28,5	N/115
Acétone + 30 p. 100 H_2O . .	34,3	N/65
Acétone + 40 p. 100 H_2O . .	40,5	N/40
Acétone + 50 p. 100 H_2O . .	46,5	N/26

L'étude de la solvatation des diverses entités en équilibre dans des milieux hydroacétoniques a été le but des travaux conductimétriques de Griffiths [73] [74] [75] [76]. Or, les résultats qu'il a obtenus sont trop complexes pour une interprétation facile. Il fait remarquer que l'acétone est une base de Lewis plus faible que l'ion nitrate et qu'il faut s'attendre surtout à des associations entre les ions argent et nitrate. Il donne d'autres arguments qui tendent à prouver l'existence d'ions associés :

a) la courbe log Λ/log C est linéaire jusqu'à $C = 6.10^{-4}$ N avec une pente de — 0,47 (— 0,5 est la valeur admise pour la formation de paires d'ions) ;

b) la courbe $\Lambda C^{1/2}/C$ est linéaire jusqu'à $C = 3.10^{-4}$ N avec une pente positive ce qui laisse supposer l'existence de triples ions bilatéraux.

Comme nous avons pu le constater, tous les auteurs ayant traité le problème de la dissociation et de la solvatation du nitrate d'argent, dans l'acétone ou les mélanges hydroacétoniques, font ressortir la complexité du phénomène. Il nous semble néanmoins acquis qu'à des concentrations moyennes et dans des mélanges où

[71] C. A. KRAUS et R. M. FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 21, 476, 1019, 2387.
[72] G. AKERLÖF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4125.
[73] V. S. GRIFFITHS, *J. Chem. Soc.*, 1954, 686.
[74] V. S. GRIFFITHS et K. S. LAWRENCE, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1208, 2797.
[75] V. S. GRIFFITHS et K. S. LAWRENCE, *Research Corresp.*, 1955, **8**, 51.
[76] V. S. GRIFFITHS et M. L. PEARCE, XVI^e Congr. intern. Chimie pure, appl. Paris, 1957. *Mémoires Sect. chim. Min.* Ed. Enseig. Sup., 1958, 811.

la teneur en eau ne dépasse pas 50 p. 100 en volume, il existe des associations entre les ions argent et nitrate qui peuvent même aller jusqu'à la formation d'ions triples.

En ce qui concerne le perchlorate d'argent, il a été établi par conductimétrie [76] qu'il se trouve fortement dissocié dans ses solutions acétoniques. D'autre part, des mesures spectrophotométriques dans l'infra-rouge et l'ultra-violet [77] [78] laissent supposer que l'ion argent est solvaté par des molécules d'acétone.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE LES BROMURES D'ALCOYLE PRIMAIRES ET LES SELS D'ARGENT

Nous allons décrire séparément la réaction des bromures de la série étudiée avec les deux sels d'argent employés.

Dans chaque cas, nous accorderons une attention particulière aux résultats qui concernent la stœchiométrie, l'ordre total et les ordres partiels, les produits formés au cours de la réaction, l'influence des changements de milieu et les grandeurs thermodynamiques calculées à partir de ces données.

Nous avons étudié d'une part la réaction entre le nitrate d'argent et les bromures de méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle, *n*-hexyle et *n*-heptyle, et d'autre part, entre le perchlorate d'argent et les bromures de méthyle, éthyle et *n*-propyle, dans des mélanges eau-acétone dont la teneur en eau variait de 0 p. 100 jusqu'à 80 p. 100 en volume, dans le cas où la solubilité du composé organique nous le permettait.

I. — Réaction avec le nitrate d'argent

A. **Stœchiométrie de la réaction. Ordre total et ordres partiels.** — La réaction entre le nitrate d'argent et les bromures étudiés est équimoléculaire et quantitative en ce qui concerne la formation de chlorure d'argent ; par contre, l'obtention du produit normal de la réaction, le nitrate d'alcoyle, est subordonnée à l'emploi de milieux de réaction le moins hydroxylés possible.

En effet, dans le cas du bromure d'éthyle (concentration N/25 et T = 50°) la production d'acide nitrique, que nous considérons comme anormale, puisqu'il s'agit d'un produit formé avec la participation du milieu réactionnel, représente 12 p. 100 de la réaction totale quand le milieu est constitué par de l'acétone à 2 p. 100 d'eau ; elle s'élève à 64 p. 100 pour 30 p. 100 d'eau et elle devient presque exclusive — 90 p. 100 de la réaction — dans un milieu contenant 70 p. 100 d'eau.

La vitesse de formation d'acide nitrique augmente donc proportionnellement avec la quantité d'eau que renferme le milieu réactionnel. Cependant, pour un milieu donné, le rapport entre l'acide nitrique formé et le nitrate d'argent disparu reste constant tout au long de la réaction.

Nous avons voulu vérifier si l'acide nitrique produit avait un effet quelconque sur la réaction. Pour cela nous avons effectué plusieurs essais en présence d'acide nitrique préalablement ajouté. Quelle que soit la teneur en eau du milieu, l'acide nitrique ne semble pas avoir d'influence ; en effet, les courbes cinétiques obtenues avec et sans acide sont superposables. Il n'en est pas de même pour les courbes représentant des essais effectués en présence de nitrate de sodium. Celui-ci accélère notablement la réaction dans des milieux peu aqueux et reste pratiquement sans influence quand la teneur en eau atteint plus de 30 p. 100.

Après ces premières expériences d'ordre général, indispensables à notre étude cinétique, il nous a paru logique d'étudier l'ordre de la réaction et les variations que les modifications des conditions expérimentales lui font subir.

Pour le calcul des ordres totaux de réaction, nous avons employé trois méthodes. La méthode d'intégration et la méthode différentielle graphique nous ont donné les mêmes résultats, ce qui implique que l'ordre par rapport à la concentration et l'ordre par rapport au temps sont identiques [79]. La méthode du temps de demi-réaction s'est avérée peu précise, en raison des trop grandes différences des concentrations initiales que nous avons employées. Cependant cette méthode dans sa forme généralisée [80] nous a donné des résultats

[77] A. D. E. PULLIN et J. McC. POLLOCK, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 11.

[78] M. A. KLOCHKO et M. M. UCHURKHANOV, *Izvest. Fiz-Khim. Analiza. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1953, **22**, 298, 313.

[79] M. LETORT, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 1.

[80] J. M. GONZALEZ BARREDO, *Anal. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1935 **33**, 844.

très satisfaisants, surtout pour le calcul d'ordres fractionnaires.

Nous avons constaté tout d'abord que la teneur en eau du milieu a une très nette influence sur l'ordre de la réaction. A une concentration de N/25 et une température de 50°, tous les bromures donnent une réaction d'ordre 3 dans des milieux dont la teneur en eau ne dépasse pas 2 p. 100 en volume. A partir de 15 p. 100 d'eau et jusqu'à 70 p. 100 au moins l'ordre est 2. Entre 2 p. 100 et 15 p. 100 d'eau, l'ordre décroît régulièrement de 3 à 2. C'est dans cet intervalle de concentrations d'eau que nous avons trouvé la première différence entre les bromures étudiés. Le passage de l'ordre 3 à l'ordre 2 se fait rapidement pour le bromure de méthyle qui donne des réactions d'ordre 2 dans les milieux qui contiennent plus de 4 p. 100 d'eau tandis que pour la réaction soit du deuxième ordre, il faut des milieux riches en eau d'au moins 8 p. 100 pour le bromure d'éthyle et de 12 p. 100 pour les bromures de propyle et les homologues supérieurs.

Une augmentation des concentrations initiales des réactifs favorise les ordres de réaction élevés. C'est ainsi que le bromure d'éthyle, à des concentrations N/12,5 donne des réactions dont l'ordre évolue entre 3 et 2, pour des quantités croissantes d'eau jusqu'à 20 p. 100 ; par contre, à des concentrations N/50, il donne des réactions d'ordre 2 si le milieu contient un minimum de 2 p. 100 d'eau et d'ordre inférieur à 2 si le milieu contient plus de 60 p. 100 d'eau.

Cependant nous ne pouvons pas conclure à une relation étroite entre l'ordre et les concentrations initiales de réactifs, puisqu'en augmentant celles-ci, nous augmentons le rapport des molécules de réactifs aux molécules d'eau dans le milieu. Tout se passe comme si nous réduisions la quantité d'eau et nous avons vu que, dans ce cas, l'ordre augmente aussi.

Nous pouvons expliquer maintenant pourquoi le calcul de l'ordre de la réaction, à l'aide de la méthode du temps de demi-réaction donne des résultats peu satisfaisants. Si nous prenons deux essais dont les concentrations initiales en réactifs sont N/12,5 et N/50, et la teneur en eau du milieu de 4 p. 100, dans les deux cas, la méthode d'intégration et la méthode différentielle nous donnent des ordres différents pour chaque essai : ordre 3 dans le premier cas, et ordre 2 dans le deuxième, tandis que la méthode du temps de demi-réaction qui fait appel aux résultats expérimentaux des deux essais ne nous donne qu'un seul ordre 2,2 qui ne convient ni à l'un ni à l'autre. Pour que cette méthode soit applicable, il faut considérer deux essais pour lesquels les concentrations initiales sont assez proches entre elles.

L'ordre de la réaction varie peu en fonction de la température. Dans le cas des bromures de méthyle et d'éthyle, il augmente quand la température décroît, mais pour les autres bromures, aucune différence n'a été observée.

Les ordres partiels, tous calculés par la méthode différentielle, nous ont permis de définir un peu plus le rôle joué par chacune des entités participant à la réaction.

Quelles que soient les concentrations initiales, la composition du milieu ou la température, l'ordre partiel par rapport au bromure organique est toujours très proche de 1. Le nitrate d'argent, considéré comme une seule entité, est responsable de la différence entre l'ordre total et l'ordre partiel par rapport au bromure d'alcoyle. Mais nous avons voulu préciser davantage, et par des changements appropriés des concentrations initiales des ions Ag^+ et des ions NO_3^- (introduits sous forme de nitrate de sodium), nous sommes parvenus à calculer les ordres partiels par rapport à ces deux ions. Nous avons trouvé dans tous les cas que l'ion Ag^+ participe à la réaction avec un ordre 1 et que l'ion NO_3^- a une participation effective dans les réactions où l'ordre total est supérieur à 2. Nous avons groupé dans le tableau II quelques-uns de nos résultats qui prouvent

TABLEAU II. — T = 60°.

Essais N°	R	Conc.	p. 100 H_2O	Ordre total	Ordres partiels			
					RBr	$AgNO_3$	Ag^+	NO_3^-
165, 167, 169, 173	*n*-propyle	N/12,5	4	3	1,02	1,84	0,96	0,86
159, 168, 171	*n*-propyle	N/25	2	3	0,94	1,68		
162, 174, 175, 176	*n*-propyle	N/25	30	2	1,00	1,08	1,04	—
164, 168, 170, 170 A	*n*-propyle	N/50	1	2,2	0,96	1,30	1,03	0,25
215, 225, 226	*n*-heptyle	N/25	3	2,5	1,03	1,40		
217, 227, 228	*n*-heptyle	N/25	22	2	1,04	1,07		

clairement la participation des trois entités R — Br, Ag^+ et NO_3^-, à l'ordre global de la réaction.

B. **Calcul des constantes de vitesse et des vitesses initiales.** — Lorsque la courbe expérimentale traduit une réaction d'ordre entier, la constante de vitesse a été calculée à l'aide de l'équation intégrée en prenant comme données numériques les relations temps/concentration, relevées sur la courbe construite à partir des résultats expérimentaux. Dans les réactions à ordre fractionnaire, la constante de vitesse a été calculée par la méthode différentielle graphique. Mais l'ordre changeant avec les conditions expérimentales, les différentes constantes de vitesse ne sont pas exprimées dans les mêmes unités, et il nous a été difficile de les utiliser comme grandeur de référence, dans l'étude comparative des bromures ou dans l'étude de l'influence des conditions expérimentales sur la réaction.

Nous avons donc fait appel à la vitesse initiale qui reflète exactement le sens du début de la réaction, au moment où toutes les conditions expérimentales sont connues avec certitude. Les vitesses initiales ont été calculées, soit à partir de la constante de réaction, quand celle-ci répond à un ordre entier, soit à partir de la courbe log $(-dc/dt)$/log c, par extrapolation à c = concentration initiale.

C. **Variation de la vitesse initiale en fonction de la teneur en eau du milieu réactionnel.** — Nous avons opéré dans des milieux réactionnels constitués par de l'acétone anhydre additionnée de quantités croissantes d'eau ; les milieux les moins hydratés contenaient 1 p. 100 d'eau en volume, minimum indispensable pour assurer la solubilisation complète du nitrate d'argent, la solubilité du bromure organique conditionnant la teneur maximum en eau du milieu.

En partant du milieu le plus pauvre en eau, les essais réalisés avec des quantités croissantes d'eau montrent une diminution progressive de la vitesse initiale, qui atteint une valeur minimum pour des milieux moyennement hydratés, et à partir de ce moment, de nouvelles additions d'eau au milieu provoquent une augmentation de la vitesse initiale. L'allure générale du phénomène est la même pour tous les bromures étudiés. Il faut remarquer cependant que, dans des milieux très pauvres en eau, le bromure de méthyle réagit légèrement plus vite que le bromure d'éthyle. Celui-ci réagit deux fois plus vite que le bromure de *n*-propyle, tous les homologues supérieurs étudiés réagissant sensiblement à la même vitesse que le bromure de *n*-propyle. La séquence de vitesse s'inverse pour les deux premiers termes de la série, quand nous utilisons des milieux plus hydratés. Pour des milieux dont la teneur en eau est supérieure à 20 p. 100 en volume, le bromure de méthyle réagit moins vite que le bromure d'éthyle.

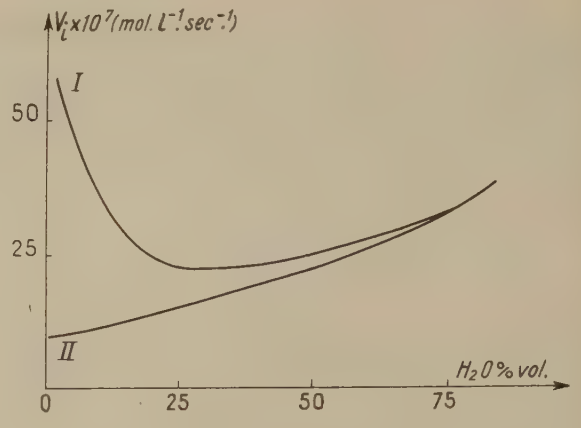

FIG. 2. — *Variation de la vitesse initiale de réaction en fonction de la teneur en eau du milieu.* T = 50°.

I. Nitrate d'argent N/25.
II. Perchlorate d'argent N/25.

Nous présentons à titre d'exemple sur la figure 2 les courbes de variation de la vitesse initiale en fonction de la teneur en eau du milieu, dans la réaction entre le bromure d'éthyle et le nitrate d'argent et dans le tableau III, les résultats d'une série de mesures concernant les sept bromures étudiés.

Des résultats similaires ont été trouvés pour des essais effectués à des concentrations initiales de réactifs N/12,5 et N/50 et pour une gamme de température variant entre 30° et 60°.

Pour mieux étudier les courbes qui traduisent ces variations de vitesses initiales, nous avons abordé séparément la partie descendante, la région du minimum de vitesse et la partie ascendante.

La branche descendante, dont la décroissance est d'une uniformité rigoureuse pour toute la série de bromures, nous a incités à calculer le rapport des vitesses initiales entre ses deux limites.

Nous avons choisi les vitesses initiales pour des milieux contenant 5 p. 100 et 15 p. 100 d'eau afin d'éviter, d'une part les erreurs graphiques dues à l'incertitude du premier point de la courbe et d'autre part, à la proximité du minimum. Dans la deuxième colonne du tableau IV se trouvent les rapports obtenus pour les différents bromures et dans la troisième colonne du tableau V, ceux obtenus pour le bromure d'éthyle, en changeant les conditions expérimentales.

Il ressort de la constance de ces rapports que la décroissance de vitesse étant la même pour tous les bromures, elle est indépendante de la nature du radical aliphatique. Les variations des conditions expérimentales, tout au moins entre les limites que nous nous sommes fixées, ne semblent pas non plus l'influencer.

A partir de la région du minimum, les différents bromures commencent à présenter un comportement

TABLEAU III

Vitesses initiales en fonction de la teneur en eau du milieu

Conc. RBr = Conc. $AgNO_3$ = N/25. T = 50°.

R \ H_2O p. 100	Vitesse initiale.10^7 (mol.litre^{-1} sec^{-1}) 2	5	10	15	20	30	40	50	60	70
Méthyle	58,5	45,9	33,2	26,1	22,4	20,0	20,0	21,7	26,0	31,3
Ethyle	56,0	44,4	32,3	25,4	22,3	21,3	23,4	27,3	32,3	38,3
n-Propyle . . .	27,5	22,3	16,4	13,0	11,2	10,2	10,8	12,1		
n-Butyle	27,5	22,3	16,2	12,8	10,6	8,7	8,6	10,1		
n-Pentyle . . .	27,5	22,1	16,1	12,2	10,1	8,2	8,1	9,1		
n-Hexyle	27,5	22,0	15,9	12,0	10,0	7,9	7,5	7,7		
n-Heptyle . . .	27,5	22,0	15,9	12,0	10,0	7,9				

plus particulier. La position du minimum varie en fonction du radical alcoyle (tableau IV) et pour le même radical, il se déplace vers les faibles teneurs en eau quand la température augmente ou quand les concentrations initiales diminuent (tableau V).

TABLEAU IV

R	Conc. RBr = Conc. $AgNO_3$ = N/25 T = 50° V_i^5/V_i^{15}	V_i^5/V_i^{min}	Position min. p. 100 H_2O	V_i^{50}/V_i^{40}
Méthyle . .	1,76	2,35	36	1,11
Éthyle . .	1,75	2,09	27	1,18
n-Propyle. .	1,72	2,23	30	1,16
n-Butyle . .	1,74	2,60	35	1,15
n-Pentyle. .	1,80	2,80	37	1,12
n-Hexyle . .	1,79	3,05	40	1,08
n-Heptyle .	1,79			

Ici encore nous observons un comportement anormal du bromure de méthyle, dont le minimum de vitesse se situe dans la même région que celui du bromure de pentyle, au lieu de suivre la variation linéaire qui caractérise le reste de la série.

Il est à remarquer que la vitesse initiale de réaction du bromure d'éthyle diminue de moitié lorsqu'on passe

TABLEAU V

Conc. Et.Br Conc. $AgNO_3$	T	V_i^5/V_i^{15}	Position min. p. 100 H_2O	V_i^{50}/V_i^{40}
N/12,5 . . .	30°	1,75	34	1,17
N/12,5 . . .	40°	1,75	32	1,15
N/25. . . .	40°	1,76	29	1,21
N/25. . . .	50°	1,75	27	1,18
N/50. . . .	50°	1,72	25	1,25

d'un milieu contenant 5 p. 100 d'eau à celui pour lequel on obtient le minimum de vitesse. Dans les mêmes conditions, la vitesse initiale du bromure d'hexyle diminue de trois fois environ.

En ce qui concerne la partie ascendante, les rapports de vitesse initiale entre les milieux contenant 50 p. 100 et 40 p. 100 d'eau, décroissent légèrement à partir du bromure d'éthyle (tableau IV, dernière colonne), le bromure de méthyle ayant une variation analogue à celle du bromure d'amyle. La pente de la tangente à cette branche ascendante est proportionnelle à la vitesse d'hydrolyse des bromures employés, sauf bien entendu pour le bromure de méthyle.

Il semble que, pour la partie ascendante, les augmentations de température ou des concentrations initiales provoquent une décroissance du rapport V_i^{50}/V_i^{40}.

D. **Aspect thermodynamique des mesures cinétiques.** — Nous allons examiner maintenant l'aspect thermodynamique du système réactionnel, avec le

calcul du facteur de fréquence, et des énergie, enthalpie, énergie libre et entropie d'activation.

L'équation d'Arrhenius nous permet le calcul de l'énergie d'activation E_A et du facteur de fréquence A qui est en relation étroite avec le terme P_z de la théorie de collisions et le terme entropique de la théorie de vitesses absolues. Celle-ci nous autorise en plus le calcul de l'énergie libre d'activation.

En ce qui concerne le procédé de calcul, nous devons faire quelques remarques :

a) les valeurs de constantes de vitesse employées pour tous les calculs ont été relevées sur les courbes donnant leur variation en fonction de la teneur en eau du milieu et ceci pour avoir comme données de départ des valeurs corrigées en première approximation. Dans tous les cas où l'ordre de réaction est supérieur à 2, nous avons employé les constantes de vitesse « vraies » ([79]) calculées à partir de la vitesse initiale ;

b) nous estimons les erreurs absolues à $\pm$ 0,4 kcal. mol^{-1} pour les énergie, enthalpie et énergie libre d'activation et à $\pm$ 1 $cal.mol^{-1}.degré^{-1}$ pour l'entropie ;

c) l'état de référence est celui où la concentration est l'unité.

Dans le tableau VI, figurent les grandeurs relatives à la réaction des différents bromures, dans des milieux variant entre 2 p. 100 et 50 p. 100 d'eau, les concentrations initiales des deux réactifs étant N/25 et les températures 40°, 50° et 60°.

Aucune de ces grandeurs prises séparément ne peut rendre compte de la réaction réelle très complexe, étudiée. Pour traduire la réactivité de chaque bromure, il faut donc considérer l'ensemble de ces grandeurs pour un milieu donné constant.

Nous constatons d'abord les faibles variations des grandeurs étudiées surtout celles des énergies d'activation et des énergies libres d'activation. Le terme entropique et le facteur de fréquence d'Arrhenius ont des variations plus accusées mais qui semblent peu importantes comparées à celles de la constante de vitesse.

Pour un bromure donné, l'énergie d'activation reste approximativement constante jusqu'à ce que la teneur en eau du milieu atteigne la valeur pour laquelle un minimum de vitesse a été observé. A partir de ce moment de nouvelles additions d'eau font augmenter l'énergie d'activation. Le facteur de fréquence et l'entropie d'activation suivent de près les mêmes variations que la constante de vitesse. Ils atteignent leur valeur la moins élevée, lorsque la vitesse de réaction est minimum. Puisque l'énergie libre d'activation est calculée directement à partir de la constante de vitesse, il est logique de constater qu'elle présente une valeur maximum pour la vitesse la plus petite.

Comme il fallait s'y attendre, les principales différences se trouvent entre les bromures de méthyle, éthyle et *n*-propyle. Les homologues supérieurs s'ali-

TABLEAU VI

H_2O	E_A kcal.mol^{-1}	A $l.mol^{-1}$ $sec.^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal.mol^{-1}	$\Delta F^{\ddagger}$ kcal.mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$ $cal.mol^{-1}$ $degré^{-1}$
		Bromure de méthyle			
2	17,2	17.10^8	16,6	22,4	— 18,4
5	16,9	7,7	16,3	22,5	— 20,0
10	16,9	6,2	16,3	22,7	— 20,5
20	16,8	3,8	16,2	22,9	— 21,6
30	17,0	3,6	16,4	23,0	— 21,4
40	17,3	6,7	16,7	23,1	— 20,8
50	18,1	26,0	17,5	23,0	— 17,6
		Bromure d'éthyle			
2	17,1	16.10^8	16,5	22,4	— 18,9
5	17,0	8,6	16,4	22,5	— 19,7
10	17,0	7,1	16,4	22,8	— 20,1
20	17,5	6,5	16,9	22,9	— 20,3
30	18,3	9,8	17,7	23,0	— 17,0
40	18,3	33	17,7	23,0	— 16,8
50	18,4	49	17,8	22,9	— 16,3
		Bromure de n-propyle			
2	16,8	$5,0.10^8$	16,2	23,0	— 21,2
5	17,1	4,9	16,5	23,2	— 20,9
10	17,2	4,9	16,6	23,3	— 21,1
20	17,2	2,8	16,6	23,6	— 22,0
30	17,1	2,3	16,5	23,7	— 22,4
40	17,0	2,1	16,4	23,7	— 22,9
50	16,9	2,0	16,3	23,6	— 22,7
		Bromure de n-butyle			
2	16,8	$4,4.10^8$	16,2	23,0	— 21,2
5	16,8	3,3	16,2	23,2	— 21,7
10	16,8	2,4	16,2	23,4	— 22,3
20	16,9	1,7	16,3	23,7	— 23,0
30	16,8	1,2	16,2	23,8	— 23,6
40	16,8	1,2	16,2	23,8	— 23,6
50	16,9	1,7	16,3	23,7	— 23,2
		Bromure de n-pentyle			
2	16,8	$4,3.10^8$	16,2	23,0	— 21,2
5	16,7	2,8	16,1	23,2	— 22,0
10	16,6	1,7	16,0	23,4	— 23,0
20	16,9	1,7	16,3	23,6	— 23,1
30	17,1	1,9	16,5	23,8	— 22,8
40	16,8	1,3	16,2	23,8	— 23,6
50	16,8	1,3	16,2	23,8	— 23,2
		Bromure de n-hexyle			
2	16,8	$4,3.10^8$	16,2	23,0	— 21,2
5	16,7	2,6	16,1	23,2	— 22,2
10	16,8	2,1	16,2	23,4	— 22,6
20	17,2	2,1	16,6	23,7	— 22,5
30	17,1	2,6	16,5	23,8	— 22,2
40	17,3	2,4	16,7	23,9	— 22,3
50	17,3	2,5	16,7	23,9	— 22,2

gnent très exactement sur le bromure de propyle dans les milieux à faible teneur en eau et ne s'écartent que très peu de celui-ci, dans des milieux plus hydratés.

Ainsi dans un milieu qui renferme 2 p. 100 d'eau, les énergies et naturellement les enthalpies d'activation ne diminuent que de 0,4 kcal.mol^{-1} pour la série de bromures. Une différence du même ordre, mais en sens inverse, est retrouvée pour l'énergie libre d'activation. Le facteur de fréquence et l'entropie d'activation diminuent plus sensiblement quand on passe du bromure de méthyle au bromure de *n*-propyle.

Pour un milieu à 50 p. 100 d'eau, les écarts observés entre les différents bromures sont plus grands, mais les variations sont toujours du même signe, exception faite pour le bromure de méthyle qui vient se placer entre ceux d'éthyle et de *n*-propyle.

Il a été suggéré ([81]) ([82]) ([83]) que $\Delta S^{\ddagger}$ ou log A peuvent être fonction de $\Delta H^{\ddagger}$. De telles relations sont tout à fait applicables lorsque la réaction concerne un ion ou lorsque au moins un des produits de réaction est ionique, à condition que les variations de vitesse entre les différentes substances étudiées ne soient pas trop petites.

Dans le cas précis qui nous intéresse, la relation de Leffler appliquée à la série de bromures étudiés s'est avérée linéaire et identique pour tous les milieux employés, à l'exception de ceux pour lesquels la teneur en eau est minimum (fig. 3). Cependant dans tous les cas la pente, c'est-à-dire le coefficient β de Leffler, est la même et égale à 218° K $\pm$ 5°.

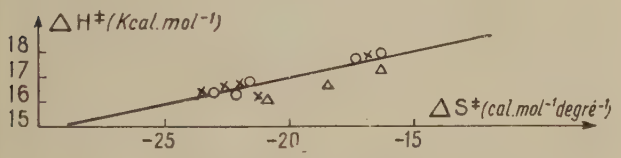

FIG. 3. — *Relation de Leffler appliquée à la réaction avec le nitrate d'argent.*

Δ acétone, 2 p. 100 eau,
X acétone, 30 p. 100 eau,
O acétone, 50 p. 100 eau.

Cette constatation a une double importance. D'abord, l'existence d'une relation isocinétique prouve que le mécanisme de la réaction est le même pour tous les bromures de la série, et dans tous les milieux hydro-acétoniques utilisés. Ensuite, elle nous permet de calculer la température isocinétique de la réaction, qui est de — 50° $\pm$ 5.

Comme les températures auxquelles nous avons effectué la réaction sont nettement supérieures à la température isocinétique, il faut conclure en accord avec Leffler ([83]) que c'est surtout le terme entropique qui contrôle la réaction, ce qui peut expliquer les variations relativement fortes de $\Delta S^{\ddagger}$ et la presque constance du terme enthalpique.

La relation entropie-enthalpie d'Evans et Polanyi ([84]) généralisée par Laidler et Eyring ([85]) peut être appliquée à l'étude d'une réaction en fonction du solvant, à condition qu'il n'y ait pas de modification dans la solvatation des entités réagissantes ou du complexe intermédiaire.

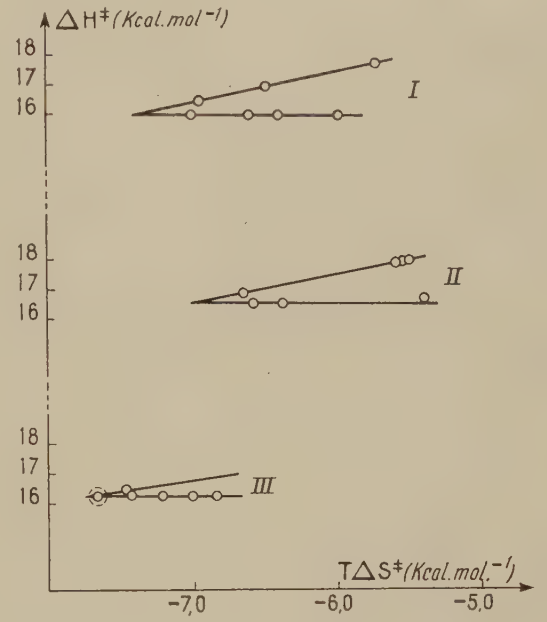

FIG. 4. — *Relation d'Evans-Polanyi appliquée à la réaction avec le nitrate d'argent.*

I. Bromure de méthyle.
II. Bromure d'éthyle.
III. Bromure de butyle.

Nous pouvons voir dans la figure 4 la représentation de cette équation pour quelques bromures. Nous constatons que pour chaque bromure nous obtenons deux droites dont le point d'intersection correspond approximativement au milieu pour lequel un minimum de vitesse a été observé. Mais à partir de ce point, il y a un changement de direction de la droite de presque 180°. Si ce phénomène est dû à une solvatation

([81]) E. W. TIMM et C. N. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1938, 862.
([82]) L. P. HAMMET, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 613.
([83]) J. E. LEFFLER, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1202.
([84]) M. G. EVANS et M. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1333.
([85]) K. J. LAIDLER et H. EYRING, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1940, **39**, 303.

spécifique, soit des réactifs, soit du complexe intermédiaire, il devrait modifier les énergies d'activation, à moins que les réactifs et le complexe intermédiaire soient solvatés de la même façon, c'est-à-dire qu'ils aient les mêmes chaleurs de solvatation. De toute façon, ce phénomène se traduit essentiellement par une inversion du sens des variations de l'entropie d'activation, ce qui nous paraît logique, étant donné que, comme nous l'avons déjà vu, les températures auxquelles nous avons réalisé nos essais sont nettement supérieures à la température isocinétique.

II. — Réaction avec le perchlorate d'argent

A. **Stœchiométrie de la réaction. Ordre total et ordres partiels.** — Nous avons limité notre étude aux bromures de méthyle, éthyle et *n*-propyle, puisque, comme nous l'avons vu précédemment, à partir de ce terme de la série, les homologues supérieurs ont un comportement à peu près identique à celui-ci. Nous avons suivi le même plan général et employé les mêmes méthodes de calcul.

En accord avec les données bibliographiques [86] [87] [88] nous avons constaté l'apparition dans les produits de réaction, de l'anion perchlorique sous forme exclusive d'acide perchlorique, même dans le cas où le milieu ne contient que des traces d'eau. La réaction peut donc être suivie, soit par argentimétrie, soit par dosage de l'acide perchlorique formé, et dans les deux cas les résultats sont identiques.

Le perchlorate d'argent très soluble dans l'acétone nous a permis d'effectuer des mesures de vitesse initiale dans des milieux presque exempts d'eau. Toutefois, dans ces conditions, l'acide perchlorique formé provoque des condensations de l'acétone avec elle-même et avec l'oxyde de mésityle engendré, de telle sorte que le milieu réactionnel noircit rapidement ; les mesures cinétiques ne sont donc pas faciles à réaliser, et nous n'avons pu suivre complètement la réaction qu'à partir de milieux à 2 p. 100 d'eau, dans lesquels l'action de l'acide perchlorique sur le solvant est négligeable, tout au moins pendant la durée de l'essai.

L'ordre total des réactions du perchlorate a des variations analogues à celles de l'ordre total dans le cas du nitrate d'argent. Il a cependant une tendance moins accusée à donner des réactions d'ordre supérieur à 2.

Dans des milieux où la teneur en eau dépasse 5 p. 100, l'ordre total de réaction est toujours 2 et il évolue vers 3, quand la quantité d'eau présente dans le milieu diminue.

Les concentrations initiales de réactifs ont aussi une légère influence sur l'ordre total de réaction. Les réactions effectuées aux plus fortes concentrations montrent l'ordre le plus élevé.

En ce qui concerne les ordres partiels, le raisonnement que nous avons tenu dans le cas du nitrate d'argent est valable pour le perchlorate. Le bromure organique et l'ion argent contribuent à l'ordre total de réaction avec des ordres partiels égaux à 1. Si l'ordre total est supérieur à 2, l'ion perchlorate est responsable de la fraction d'ordre comprise entre l'ordre total et 2.

B. **Variations de la vitesse initiale en fonction de la teneur en eau du milieu réactionnel.** — Le phénomène observé est tout à fait différent de celui décrit pour le nitrate d'argent. Dans le cas du perchlorate d'argent, plus le milieu est hydraté, plus la vitesse initiale de réaction est grande (fig. 2). Le tableau VII présente les vitesses initiales de réaction des trois bromures étudiés, en fonction de la teneur en eau du milieu.

TABLEAU VII

Conc. RBr = Conc. $AgClO_4$ = N/25. T = 60°

Vitesse initiale.10^7 (mol.litre^{-1} sec^{-1})

R \ H_2O p. 100	0	2	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80
Méthyle . . .	18,0	18,8	20,0	22,3	25,0	27,8	34,1	42,5	52,5	65,0	80,0	
Ethyle. . . .	17,4	18,3	19,8	22,1	25,0	28,2	35,5	44,2	55,3	70,8	89,3	
n-Propyle . . .	9,8	10,2	10,6	11,5	12,6	13,7	16,0	18,8	21,7	25,9	30,0	35,5

[86] J. MEYER et W. SPORMAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1936, **228**, 341.
[87] G. CAUQUIL et H. BARRERA, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, C 124.
[88] H. BURTON et P. F. G. PRAILL, *J. Chem. Soc.*, 1953, 827.

Nous avons effectué des essais dans des milieux renfermant des quantités croissantes d'eau entre 0 p. 100 et 2 p. 100. Là encore la vitesse croît régulièrement en fonction de la teneur en eau du milieu et nous devons conclure à une absence totale de minimum de vitesse.

Le bromure de méthyle qui réagit légèrement plus vite que le bromure d'éthyle dans les milieux peu hydratés se comporte de la même façon qu'avec le nitrate d'argent et se montre nettement moins réactif que son homologue supérieur dans des milieux contenant plus de 30 p. 100 d'eau.

L'augmentation de la vitesse initiale entre deux milieux donnés n'est pas la même pour les trois bromures. En passant d'un milieu acétonique anhydre à celui contenant 70 p. 100 d'eau, le rapport des vitesses initiales est de 5,15 pour le bromure d'éthyle, 4,44 pour le bromure de méthyle et 3,3 pour le bromure de *n*-propyle.

Il est encore plus significatif que le logarithme de la vitesse initiale varie linéairement en fonction du pourcentage d'eau du milieu. Ceci nous indique que la vitesse initiale augmente exponentiellement avec la quantité d'eau présente. La vitesse initiale est donc reliée à la teneur en eau du milieu par une équation de la forme :

$$V_i = V_0 e^{rN}$$

où V_0 représente la vitesse initiale dans un milieu exclusivement acétonique, N un chiffre proportionnel au nombre de molécules d'eau présentes dans le milieu et r la constante de proportionnalité, reliant la vitesse initiale à la teneur en eau.

Nous avons pu vérifier que cette constante varie avec la température, mais elle semble indépendante des concentrations initiales de réactifs, tout au moins dans le domaine de concentrations que nous avons étudié. Les valeurs suivantes ont été trouvées pour $T = 60^0$:

Bromure de méthyle $r = 21{,}5 . 10^{-3}$
» d'éthyle $r = 23{,}7 . 10^{-3}$
» de *n*-propyle $r = 16{,}6 . 10^{-3}$

C. **Aspect thermodynamique.** — Les grandeurs thermodynamiques présentées dans le tableau VIII concernent la réaction entre le perchlorate d'argent et les bromures de méthyle, éthyle et *n*-propyle dans des milieux dont la teneur en eau varie entre 2 p. 100 et 70 p. 100. Les concentrations initiales étant N/25 et les températures expérimentales de 50°, 60° et 70°.

Si les résultats obtenus avec les différents bromures sont assez semblables pour des milieux peu hydratés, ils le sont beaucoup moins lorsque la quantité d'eau augmente. Nous observons aussi des écarts assez grands quand nous étudions les grandeurs thermodynamiques d'un bromure donné, en fonction du milieu.

Tableau VIII

H_2O	E_A kcal.mol^{-1}	A l.mol^{-1} sec.$^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal.mol^{-1}	$\Delta F^{\ddagger}$ kcal.mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$ cal.mol^{-1} degré$^{-1}$
		Bromure de méthyle			
2	15,8	$2{,}8 . 10^7$	15,2	24,1	— 26,7
10	16,6	$1{,}0 . 10^8$	15,9	23,9	— 24,0
20	17,5	5,3	16,8	23,8	— 20,8
30	17,7	$1{,}3 . 10^9$	17,1	23,6	— 19,5
40	17,9	3,4	17,3	23,5	— 18,6
50	18,2	6,5	17,5	23,4	— 17,7
60	18,3	8,2	17,6	23,2	— 16,8
70	18,4	9,1	17,7	23,1	— 16,2
		Bromure d'éthyle			
2	15,8	$2{,}6 . 10^7$	15,2	24,1	— 26,7
10	16,6	9,9	15,9	24,0	— 24,1
20	17,3	$4{,}6 . 10^8$	16,7	23,8	— 21,1
30	17,5	9,3	16,9	23,6	— 20,1
40	17,9	$1{,}2 . 10^9$	17,3	23,5	— 18,6
50	18,2	1,9	17,5	23,3	— 17,4
60	18,3	6,8	17,6	23,2	— 16,8
70	18,4	9,8	17,8	23,0	— 15,6
		Bromure de n*-propyle*			
2	16,7	$6{,}1 . 10^7$	16,1	24,3	— 25,0
10	17,4	$1{,}8 . 10^8$	16,7	24,3	— 22,9
20	17,8	4,0	17,1	24,2	— 21,3
30	17,9	5,4	17,2	24,1	— 20,7
40	17,9	6,6	17,3	24,0	— 20,4
50	18,0	7,6	17,3	23,9	— 20,1
60	18,1	$1{,}2 . 10^9$	17,4	23,8	— 19,2
70	18,3	18	17,6	23,7	— 18,3

Le sens général des variations de ces grandeurs est le même que celui décrit pour le nitrate d'argent.

Comme nous ne disposons que de trois valeurs pour établir la relation de Leffler, celle-ci perd beaucoup de sa signification. Cependant, en considérant qu'elle est la même pour tous les milieux, comme c'était le cas avec le nitrate d'argent, nous possédons un nombre suffisant de données pour calculer la température isocinétique (fig. 5).

Ici, encore, tous les points se placent avec une bonne approximation, sur une droite dont la pente est analogue à celle de la relation de Leffler, appliquée à la réaction du nitrate d'argent. La température isocinétique qui en découle est de -62^0 C $\pm 10^0$.

La relation d'Evans et Polanyi est suivie de façon rigoureuse par les trois bromures étudiés, ce qui nous fait penser que, malgré les énormes différences existant entre les milieux utilisés, il n'y a pas de changements

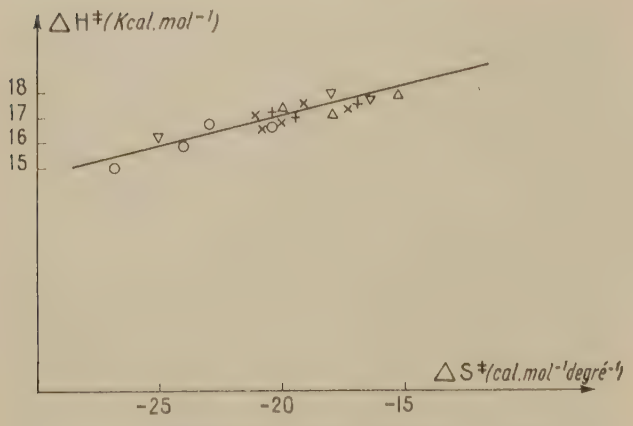

FIG. 5. — *Relation de Leffler appliquée à la réaction avec le perchlorate d'argent.*

brusques de solvatation des entités réagissantes ou du complexe intermédiaire.

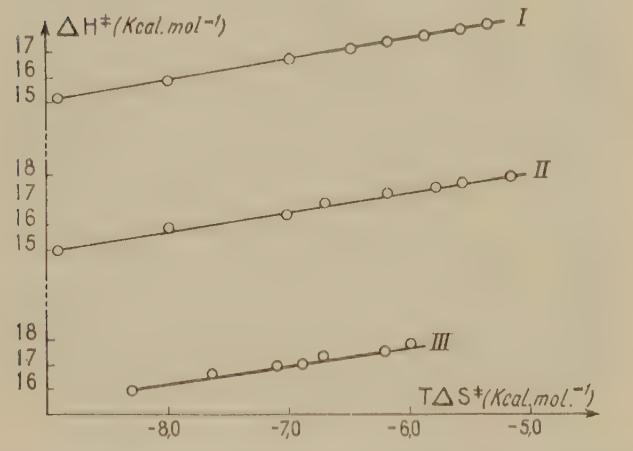

FIG. 6. — *Relation d'Evans-Polanyi appliquée à la réaction avec le perchlorate d'argent.*

I. Bromure de méthyle.
II. Bromure d'éthyle.
III. Bromure de propyle.

Dans la représentation graphique de cette relation (fig. 6), nous pouvons constater que c'est le bromure d'éthyle qui présente les écarts les plus grands des termes entropique et enthalpique, quand nous passons d'un milieu à 2 p. 100 d'eau à un autre à 70 p. 100, le bromure de *n*-propyle montrant les plus petits.

III. — Remarques

Afin de compléter l'étude de la réaction envisagée, nous allons discuter quelques résultats expérimentaux d'ordre général communs aux deux sels d'argent utilisés.

Il convient d'abord de préciser jusqu'à quel point la présence de fortes quantités d'eau dans le milieu réactionnel peut déclencher une hydrolyse pure des bromures et, au cas où elle existe, dans les conditions expérimentales utilisées, d'évaluer son importance.

Plusieurs auteurs ont étudié l'hydrolyse des bromures d'alcoyle primaires dans des mélanges eau-acétone [89] [90] [91] [92]. En conséquence, nous n'avons effectué qu'un nombre restreint d'essais pour vérifier si nos résultats sont en accord avec les leurs.

La première constatation qui s'impose est que, dans l'intervalle de températures choisi pour effectuer nos mesures cinétiques, les bromures étudiés ne s'hydrolysent d'une façon accessible à la mesure que si le milieu contient plus de 40 p. 100 d'eau en volume ; dans une solution hydroacétonique à 50 p. 100 d'eau et pour une température de 50°, nous avons trouvé les constantes de vitesse suivantes :

Bromure de méthyle	$k = 26.10^{-7}$	sec^{-1}
» d'éthyle	$k = 12{,}5.10^{-7}$	sec^{-1}
» de *n*-pentyle	$k = 7{,}3.10^{-7}$	sec^{-1}

Les réactions solvolytiques sont donc, dans ces conditions, extrêmement lentes, par rapport aux réactions avec les sels d'argent et nous pouvons les négliger. Mais pour des milieux où la quantité d'eau est plus élevée, la vitesse d'hydrolyse augmente considérablement à cause du plus grand pouvoir ionisant du solvant [93]. Dans ce cas, il faut considérer l'ensemble de deux réactions compétitives entre le bromure d'une part, et le sel d'argent ou l'eau, d'autre part.

Notre étude nous a montré que seuls les essais effectués dans des milieux contenant plus de 70 p. 100 d'eau sont susceptibles d'être perturbés par cette hydrolyse. Quoique sortant du cadre de notre travail, puisque la plupart de nos essais ont été effectués à des concentrations d'eau inférieures à 70 p. 100, nous allons examiner ce cas, car les implications cinétiques qui en découlent sont intéressantes :

Nous avons vu que l'ordre apparent de la réaction entre les sels d'argent et les bromures d'alcoyle était inférieur à deux pour les essais effectués dans des milieux très riches en eau. Ces essais présentent en plus une particularité très significative : la vitesse de réaction diminue sensiblement à partir d'un certain moment, et les courbes qui représentent le brome minéralisé en

[89] S. C. J. OLIVIER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, **56**, 247.
[90] W. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 1938, 840.
[91] E. TOMMILA, M. TRILIKAINEN et A. VOIPIO, *Ann. Acad. Sci. Fenniæ*, 1955, A II, n° 65.
[92] E. TOMMILA, *Suomen Kemistilehti*, 1956, **29** [A], 205.
[93] D. GOLOMB, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1327.

fonction du temps sont similaires aux courbes en « stick » (crosse de hockey) présentées par Hughes et Ingold [27] [28] et Kappanna [26]. Or ces courbes ont comme expression mathématique l'équation que Mœlwyn-Hughes [94] assigne à la vitesse globale de deux réactions compétitives, l'une du premier ordre, et l'autre du second ordre.

Il faut donc conclure que, dans des milieux où la solvolyse pure peut concurrencer efficacement la réaction entre le sel d'argent et l'halogénure organique, nous devons nous attendre à des courbes cinétiques assez complexes qui peuvent cependant admettre des traitements mathématiques, très longs mais rigoureux.

La catalyse par l'halogénure d'argent formé au cours de la réaction est un sujet souvent discuté dans la littérature. Nous avons trouvé nous-mêmes que le chlorure d'argent accélère, dans des conditions expérimentales bien déterminées, la réaction entre le nitrate d'argent et les chlorures allyliques métamères : chloro-1 méthyl-3 butène-2 et chloro-3 méthyl-3 butène-1 [95]. Nous avons donc fait quelques essais cinétiques avec les bromures de *n*-propyle et *n*-heptyle en présence de bromure d'argent préalablement formé, au sein de milieux réactionnels de plus en plus hydratés ; mais nous n'avons trouvé aucune différence de vitesse par rapport aux essais normaux effectués sans bromure d'argent.

Nous n'avons pas davantage observé une influence de la lumière. Deux séries d'essais, la première réalisée dans l'obscurité et la seconde en présence de rayonnement ultra-violet, ont conduit à des résultats identiques.

CHAPITRE IV

DISCUSSION THÉORIQUE DES RÉSULTATS

I. — Mécanisme de la réaction

Un seul point semble solidement acquis en ce qui concerne le mécanisme de la réaction entre un sel d'argent et un halogénure organique : les deux mécanismes limites de l'École Anglaise — S_N1 et S_N2 — s'avèrent insuffisants pour rendre compte et expliciter le processus élémentaire de cette réaction.

Le mécanisme S_N1 proposé par Ingold repose en grande partie sur la séquence de réactivité primaire < secondaire < tertiaire, observée dans la réaction des halogénures d'alcoyle avec le nitrate d'argent [96]. D'autres arguments en faveur de cette classification, basée sur la composition des produits de réaction [29] [97] ou sur le comportement de composés optiquement actifs [27] [28] sont moins concluants puisque, dans certains cas, ils répondent également aux exigences d'un processus S_N2 [37] [98]. La sensibilité de la réaction à l'empêchement stérique [35], l'influence de l'anion sur la vitesse de réaction [39] montrent aussi des traits caractéristiques d'un processus S_N2.

Le processus réactionnel proposé par l'École Anglaise — attaque hétérogène de l'ion argent sur l'halogénure organique à la surface de l'halogénure d'argent précipité — et le rôle de catalyseur d'ionisation attribué aux sels d'argent [26] [96], semblent assez vagues et pas toujours conformes à la réalité.

Il est en effet difficile d'admettre qu'une réaction contrôlée par une attaque hétérogène puisse présenter des caractéristiques cinétiques constantes et assez simples, comme c'est le cas pour la réaction étudiée. De plus, si dans certains cas, il a été constaté que la présence d'halogénure d'argent provoquait une augmentation de la vitesse de réaction [21] [26] [27], dans bien d'autres cas, cette action catalytique est inexistante [39] [40]. A ce propos, il est à remarquer que la catalyse par l'halogénure d'argent précipité n'a été observée que pour des composés organiques possédant une liaison carbone-halogène assez labile, et dans des milieux réactionnels hydroxylés.

Ces premières considérations qui font ressortir l'importance du rôle joué par la nature de la liaison à rompre, et l'influence du milieu réactionnel, nous ont incités à commencer la discussion de nos résultats par l'étude de ces deux points.

La fragilité de la liaison carbone-halogène envers une attaque électrophile dépend en premier ressort du degré de substitution du carbone fonctionnel. Néanmoins, il est indéniable qu'elle est affectée par d'autres facteurs qui ont trait soit à la distribution énergétique du système (conjugaison, hyperconjugaison...), soit à

[94] E. A. Mœlwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, 1212. Pergamon Press, London, 1957.

[95] E. Melendez, *Recherches inédites*.

[96] Réf. 1, 358.

[97] F. C. Whitmore, E. L. Whittle et A. H. Popkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1586.

[98] N. Kornblum et C. Teitelbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3076.

l'accessibilité de l'atome qui subit l'attaque (empêchement stérique).

La série de bromures étudiée possède des liaisons carbone-brome que nous pouvons considérer comme assez stables. Leurs énergies de dissociation ([99]) sont nettement supérieures à celles des halogénures de benzyle ou d'allyle ([100]), ce qui explique *grosso modo* leur moindre réactivité dans des réactions purement solvolytiques. Nous avons vu que dans des mélanges eau-acétone, l'hydrolyse n'est appréciable que si le milieu contient plus de 50 p. 100 d'eau. Considérons pour le moment le cas de réactions dans des milieux où la teneur en eau n'atteint pas la limite indispensable pour engendrer une solvolyse pure. Si nous ajoutons à la solution acétonique ou hydroacétonique du bromure d'alcoyle, une entité chimique pourvue d'un fort pouvoir électrophile, celle-ci sera attirée vers l'atome de brome qui supporte la charge négative de la molécule dipolaire organique. Cet acte élémentaire est connu sous le nom d'attaque électrophile.

La portée de cette attaque dépend de la force de liaison carbone-halogène. Elle peut être capable soit d'arracher complètement l'atome de brome, en libérant un carbocation, soit de polariser suffisamment la liaison et augmenter de ce fait les chances d'efficacité d'une attaque nucléophile simultanée ou ultérieure, sur le carbone fonctionnel.

Nous voyons donc que la première phase de la réaction entre un sel d'argent et un halogénure organique peut être représentée par l'un des schémas suivants :

$$a)\qquad R-X+Ag^+ \xrightarrow{v_1} R^+ \quad + \quad AgX$$

$$b)\qquad R-X+Ag^+ \xrightarrow{v'_1} \overset{\delta^+}{R}\ldots\overset{\delta^-}{X}\ldots\overset{\delta^+}{Ag}$$

faisant intervenir tous les deux une molécule d'halogénure organique et un ion argent.

Le carbocation ou le composé intermédiaire formé, subissent l'attaque nucléophile de l'anion accompagnant l'argent ou de l'eau si elle existe dans le milieu réactionnel. Les proportions des produits attendus de la réaction dépendent de l'importance relative des vitesses v_2 et v_3 ou v'_2 et v'_3.

$$a)\qquad R^+ - \begin{cases} \xrightarrow[v_2]{HOH} R-OH+H^+ \\ \xrightarrow[v_3]{A^-} R-A \end{cases}$$

$$b)\qquad \overset{\delta^+}{R}\ldots\overset{\delta^-}{X}\ldots\overset{\delta^+}{Ag} - \begin{cases} \xrightarrow[v'_2]{HOH} R-OH+XAg+H^+ \\ \xrightarrow[v'_3]{A^-} R-A+XAg \end{cases}$$

L'expérience confirme que la production d'acide libre dépend du pouvoir nucléophile de l'anion. Edwards ([101]) a montré que le pouvoir nucléophile de l'anion nitrate est bien plus grand que celui de l'anion perchlorate. Or, nos résultats montrent que dans la réaction avec le perchlorate d'argent la quantité d'acide produite est supérieure à celle obtenue dans le cas où l'argent était introduit sous forme de nitrate. De plus, la formation d'acide augmente avec la quantité d'eau présente dans le milieu.

Nous avons raisonné jusqu'ici, en admettant que l'entité électrophile qui déclenchait la réaction était l'ion argent. Si cette hypothèse semble correcte, dans le cas du perchlorate d'argent, elle est trop simpliste pour traduire exactement le processus réactionnel du nitrate d'argent.

L'ionisation de ce dernier, en solutions acétoniques ou hydroacétoniques, est assez complexe et fait intervenir des paires d'ions et des ions triples bilatéraux. Le calcul de la concentration critique de Fuoss nous a montré que pour les conditions expérimentales utilisées, l'existence de ces associations ioniques peut être effective pour des milieux renfermant jusqu'à 50 p. 100 d'eau. Le problème est de savoir quel est leur comportement cinétique dans une attaque électrophile, et comment elles peuvent participer à la formation d'un état de transition.

En ce qui concerne les paires d'ions, la littérature présente quelques études qualitatives : par exemple celle de l'École Anglaise sur les réactions d'échange du chlorure de triphénylméthyle avec le chlorure ou l'azide de tétrabutylammonium dans le benzène ([102]). pour lesquelles les auteurs se limitent à admettre l'existence d'un état de transition quadripolaire. D'autres complexes intermédiaires formés par une paire d'ions ont été envisagés à plusieurs reprises ([103]). Bell ([104]) a montré que la vitesse de réaction d'une molécule neutre, avec un électrolyte, est plus grande quand celui-ci est complètement dissocié que lorsqu'il se trouve sous forme de paire d'ions, et que la diminution de vitesse est proportionnelle au nombre de paires d'ions formées.

Ces constatations expérimentales sont à rapprocher des théories conductimétriques qui assignent une conductivité nulle aux paires d'ions.

Si, par analogie, nous admettons que les ions triples qui conduisent normalement le courant électrique ont une réactivité comparable à celle des ions simples, nous pouvons prévoir, qualitativement du moins, le comportement cinétique des solutions hydroacétoniques de nitrate d'argent.

En prenant comme milieu réactionnel de référence,

([99]) A. P. IRSA, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 18.
([100]) O. H. GELLNER et H. A. SKINNER, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1145.
([101]) J. O. EDWARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1819.
([102]) C. K. INGOLD, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, 279.
([103]) J. E. LEFFLER, *The reactive intermediate of organic chemistry.* Interscience Pub. Inc. New York, 1956.
([104]) R. P. BELL et G. M. WAIND, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1979.

l'acétone anhydre, dans laquelle la concentration d'ions triples est la plus élevée, toute addition d'eau au milieu doit provoquer une disparition des ions triples, avec formation de paires d'ions d'abord, d'ions simples ensuite. Ceci doit se traduire cinétiquement par une diminution de la vitesse de réaction au fur et à mesure que la formation de paires d'ions est favorisée par additions successives d'eau et ensuite par une augmentation de la vitesse, lorsque la dissociation de ces paires d'ions en ions simples devient prépondérante, aux plus fortes concentrations en eau.

Or, il est curieux de remarquer que la réaction avec le nitrate d'argent suit une variation de vitesse de ce genre et que les différences de réactivité entre le nitrate et le perchlorate d'argent sont très nettes dans les milieux qui, renfermant moins de 50 p. 100 d'eau, provoquent des phénomènes d'ionisation très différents pour les deux sels. Lorsque la teneur en eau du milieu nous laisse prévoir une dissociation complète du nitrate d'argent, nous constatons expérimentalement que les deux sels réagissent avec la même vitesse.

Cette hypothèse nous permet aussi d'expliquer deux autres faits expérimentaux souvent signalés dans la littérature, mais qui n'ont pas reçu de justification satisfaisante. Il s'agit de l'augmentation de la constante de vitesse quand les concentrations initiales de réactifs augmentent, et du comportement différent de l'anion nitrate, selon qu'il est introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'acide nitrique ou sous forme de sel de sodium.

Nos expériences nous ont montré que l'augmentation de la constante de vitesse avec les concentrations initiales de réactifs s'estompe quand la teneur en eau du milieu augmente. De plus, le rapport des constantes de vitesse des essais effectués à des concentrations N/12,5 et N/25 est plus grand que celui des essais dont les concentrations initiales sont de N/25 et N/50 ($k_{12,5}/k_{25} = 1{,}39$ et $k_{25}/k_{50} = 1{,}16$), toutes les autres conditions expérimentales étant évidemment les mêmes.

Ceci peut s'expliquer en faisant intervenir l'équilibre entre ions triples et paires d'ions. La diminution de la concentration des réactifs ou l'augmentation de la quantité d'eau dans le milieu provoque un abaissement de la concentration des ions triples et, en conséquence, une décroissance de la vitesse de réaction.

Nous avons constaté que si l'acide nitrique n'a aucune influence apparente sur la réaction, le nitrate de sodium l'accélère, tant que la quantité d'eau présente ne dépasse pas une certaine limite. D'autres auteurs ont signalé aussi un effet accélérateur des nitrates de calcium ou d'ammonium ([17]) ([18]). Or les nitrates alcalins ou alcalino-terreux sont généralement plus dissociés que l'acide nitrique dans des solvants peu polaires. Il est donc facile d'expliquer pourquoi l'acide nitrique à l'état moléculaire n'a aucun effet sur la réaction, tandis que les ions nitrate provenant de la dissociation du nitrate de sodium peuvent faire évoluer les différents équilibres d'ionisation du nitrate d'argent dans le sens de formation d'ions triples et, en plus, peuvent participer à la phase lente de la réaction, si celle-ci fait intervenir les ions nitrate. Ces deux possibilités impliquent une augmentation de la vitesse de réaction.

Nous allons examiner maintenant le problème des entités participant à la phase lente, à l'aide de nos résultats cinétiques et des considérations précédentes.

L'intervention dans la phase qui détermine l'ordre de réaction d'une molécule d'halogénure organique et d'un ion argent — quand il existe comme tel — nous semble hors de doute.

Quand le sel d'argent se trouve sous forme d'associations ioniques, nous admettons que l'entité électrophile est $Ag^+NO_3^-Ag^+$, et que si un ion Ag^+ est sollicité par des forces plus puissantes que celles d'association qui l'unissent aux deux autres ions, il peut, pour y répondre, se détacher de l'ion triple, en libérant une paire d'ions. Il nous paraît donc possible d'envisager la participation à l'ordre de réaction d'un ion triple comme celle d'un ion simple.

Pour étudier le cas des ions nitrate, considérons l'équilibre :

$$NO_3^-Ag^+ \rightleftarrows Ag^+NO_3^-Ag^+ + NO_3^-Ag^+NO_3^-.$$

Il est évident qu'une addition d'ions nitrate doit faire déplacer l'équilibre vers la droite, mais elle ne fera augmenter que la concentration d'ions $NO_3^-Ag^+NO_3^-$, c'est-à-dire des entités nucléophiles. Or, comme nous avons constaté que l'addition d'ions nitrate provoque une augmentation de vitesse dans certaines conditions expérimentales, et que cette augmentation correspond à une fraction bien définie de l'ordre total, il paraît logique de conclure que, soit sous forme d'ions nitrate libre, soit sous forme d'ion triple $NO_3^-Ag^+NO_3^-$, la participation des entités nucléophiles à l'ordre de réaction est certaine.

La structure de l'état de transition a déjà été l'objet de diverses hypothèses. Young ([32]) pense qu'il s'agit d'un carbocation non libre. Kornblum ([38]) préconise un complexe intermédiaire à caractère S_N1 et S_N2 que Hammond ([39]) identifie à une paire d'ions rigidement orientés, composée d'un carbocation et d'un anion.

L'utilisation d'un solvant peu polaire comme l'acétone rend difficile une ionisation spontanée de l'halogénure organique. C'est donc l'entité électrophile antagoniste qui doit fournir la plupart du travail nécessaire pour relâcher l'atome de brome. Mais que se passe-t-il quand nous ajoutons de l'eau au milieu réactionnel ? Examinons ce point à l'aide des grandeurs thermodynamiques que nous avons calculées.

Comme nous l'avons déjà signalé, nos expériences ont été réalisées à des températures telles que la réaction est contrôlée en grande partie par le terme entropique.

L'inversion du signe des variations de l'entropie d'activation de la réaction avec le nitrate d'argent nous a permis de conclure qu'il devait se produire des modifications substantielles de la solvatation des réactifs ou du complexe intermédiaire. Pour le perchlorate d'argent, ces variations, toujours du même signe, nous font exclure la possibilité d'un changement brusque de solvatation.

Quoique les variations de l'énergie d'activation soient plus faibles, nous pouvons leur accorder aussi une signification et essayer de les interpréter selon la théorie de Glasstone ([105]).

L'énergie d'activation de la réaction avec le nitrate d'argent diminue légèrement pour les premières additions d'eau. Cette faible variation peut être le résultat d'un abaissement de l'énergie potentielle des réactifs due à la solvatation pour le bromure organique, et à une ionisation plus complète pour le nitrate d'argent. Mais, au fur et à mesure que ce dernier est plus complètement dissocié, la solvatation de ses ions provoque une nouvelle chute de l'énergie de l'état initial, qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation comme nous l'avons constaté expérimentalement.

Pour la réaction du perchlorate d'argent, nous avons observé une augmentation progressive de l'énergie d'activation qui serait le résultat d'un abaissement des énergies potentielles, dû à la solvatation, plus fort pour l'état initial que pour le complexe intermédiaire.

L'application de la théorie de Hyne ([106]) à ce genre de variations de l'énergie d'activation nous amène à une conclusion assez logique : le système réactionnel possède un caractère ionique plus accusé dans l'état de transition que dans l'état initial.

L'ensemble de ces considérations nous permet de conclure à une variation graduelle de l'état de transition, en fonction de la structure de la molécule organique (nature du carbone fonctionnel et de l'halogène, influence d'autres substituants...), de la nature du solvant et du sel d'argent employé.

C'est ainsi que la réaction entre un halogénure organique « stable » et un sel d'argent dont l'anion a un pouvoir nucléophile non négligeable, peut avoir lieu dans un solvant non polaire, à travers un complexe intermédiaire du type $A^-[R \ldots X \ldots Ag]^+$. Dans ce cas limite, l'état de transition serait un véritable complexe de coordination qui, en solution, se présenterait sous forme de paire d'ions. Par contre, l'existence d'un carbocation libre peut être envisagée dans les composés organiques possédant une liaison carbone-halogène très labile, dans un solvant fortement polaire.

Entre ces deux cas limites, il est évidemment possible d'imaginer toute une série d'intermédiaires.

II. — Comparaison des structures

Comme nous l'avons déjà signalé dans la partie expérimentale, le comportement cinétique des homologues supérieurs de la série étudiée est analogue à celui du bromure de *n*-propyle. Nous n'avons noté de faibles différences que pour les milieux les plus hydratés, où la participation à la réaction de l'eau présente se fait sentir d'une façon effective pour les termes les plus bas de la série.

Le seul point qui se prête à discussion est l'inversion de vitesses observée pour les bromures de méthyle et d'éthyle, par rapport à la solvolyse pure. Dostrovsky et Hughes ([29]) ([107]) ont étudié la réaction de ces bromures avec le nitrate d'argent dans un milieu hydroalcoolique à 30 p. 100 d'eau et ils observent que le bromure de méthyle réagit moins vite que celui d'éthyle. De plus, ils ont remarqué que la solvolyse du bromure de méthyle est plus rapide que celle du bromure d'éthyle, pour une concentration d'eau dans l'éthanol de 50 p. 100 en volume. Le bromure de *n*-propyle réagit dans les deux cas approximativement moitié moins vite que le bromure d'éthyle.

Pour expliquer cette séquence de vitesses, les auteurs font appel aux trois arguments suivants :

a) l'effet inductif croît dans l'ordre :

$$\text{Méthyle} < \text{Éthyle} < n\text{-Propyle} ;$$

b) la facilité d'absorption de l'halogénure organique sur la surface du bromure d'argent précipité doit diminuer dans l'ordre :

$$\text{Méthyle} > \text{Éthyle} > n\text{-Propyle} ;$$

c) finalement, la catalyse électrophile de l'ion argent doit être assistée par les molécules de solvant, en vertu de leur activité nucléophile, dans l'ordre :

$$\text{Méthyle} > \text{Éthyle} > n\text{-Propyle}.$$

Nos résultats (tableaux III et VII) nous montrent que si la vitesse du bromure de méthyle est légèrement supérieure à celle du bromure d'éthyle, pour des milieux peu hydratés, elle devient plus petite lorsque la teneur en eau dépasse 25 p. 100. Nous pouvons constater plus clairement encore cette inversion de vitesse sur le tableau IX qui présente les vitesses relatives des trois premiers termes de la série, en prenant celle du bromure d'éthyle comme unité.

([105]) S. GLASSTONE, K. J. LEIDLER et H. EYRING, *The theory of rate processes*, 415. Mc Graw-Hill, New York, 1941.

([106]) J. B. HYNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5129.

([107]) I. DOSTROVSKY et E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1946, 164.

TABLEAU IX

Vitesses relatives de réactions.

Conditions expérimentales	T	Méthyle	Ethyle	*n*-Propyle
$AgNO_3$ acétone 5 p. 100 H_2O.	50°	1,04	1	0,51
» » 20 p. 100 » .	»	1,01	1	0,50
» » 50 p. 100 » .	»	0,79	1	0,45
$AgClO_4$ » 5 p. 100 » .	60°	1,02	1	0,53
» » 20 p. 100 » .	»	0,99	1	0,49
» » 50 p. 100 » .	»	0,94	1	0,39

Nous avons voulu étudier cette question de plus près et nous avons rassemblé dans le tableau X les données trouvées dans la littérature, pour une série de réactions faisant intervenir ces trois bromures.

TABLEAU X

Vitesses relatives de réactions.

Conditions expérimentales	T	Méthyle	Ethyle	*n*-Propyle	Réf.
Acide formique « Kahlbaum ».	95°	0,64	1	0,69	[108]
Ag NO_3, 70 p. 100 éthanol .	64°	0,81	1	0,55	[29]
50 p. 100 éthanol	95°	2,00	1	0,57	[107]
Acétone 10 p. 100 H_2O . .		3,15	1		[90]
Acétone 5 p. 100 H_2O . .		3,25	1		[90]
Ethylate de soude, éthanol .	95°	15	1	0,28	[108]
Cl^-, acétone	25°	61	1	0,65	[109]
Br^-, acétone	25°	76	1	0,65	[110]
I^-, acétone	25°	145	1	0,82	[109]

Si nous envisageons une attaque électrophile sur une liaison carbone-halogène capable de libérer elle-même un carbocation, il est évident que la vitesse de cette réaction sera inversement proportionnelle à l'énergie de la liaison considérée. De toutes les réactions présentées, celle avec l'acide formique répond le mieux à notre idée d'une ionisation pure. Or, les vitesses relatives qu'elle nous fournit sont en excellent accord avec celles que les constantes de force, calculées à partir des données spectrophotométriques nous laissent prévoir.

Au fur et à mesure que le caractère nucléophile de la réaction augmente par rapport à son caractère électrophile, la vitesse du bromure de méthyle devient plus grande que celle du bromure d'éthyle. Cela paraît tout à fait logique, car le radical méthyle est plus favorable du point de vue stérique à une attaque nucléophile.

Ce raisonnement est applicable à la réaction avec le nitrate d'argent dans différents milieux, et nous donne une explication simple du phénomène de l'inversion de vitesses. Les données présentées dans le tableau IX nous fournissent de plus une confirmation supplémentaire de cette hypothèse. Dans des milieux à faible teneur en eau, les trois bromures réagissent sur le nitrate et le perchlorate d'argent, avec des vitesses relatives analogues, que la température soit de 50° ou de 60°. Mais lorsque la participation nucléophile du solvant devient sensible pour les plus fortes teneurs en eau, la température a une influence sur les vitesses relatives.

Il semble, en définitive, que les réactions de substitution nucléophile s'accomplissent à l'aide d'une participation électrophile et d'une participation nucléophile comme le postule Swain [111]. La simultanéité de ces deux attaques ne nous paraît pas indispensable. Dans le cas étudié, il paraît plus probable que l'halogénure organique et une entité électrophile engendrent un complexe avec lequel ils sont en équilibre réversible et dont la constante serait très faible. C'est sur le carbone fonctionnel fortement polarisé de ce complexe qu'aurait lieu une attaque nucléophile soit de l'anion accompagnant l'argent, soit du solvant.

CONCLUSION

Le but du présent travail était d'étudier le mécanisme de la réaction de déshalogénation argentique d'un halogénure organique.

Nous avons utilisé une série de bromures aliphatiques primaires normaux composée du bromure de méthyle et ses homologues supérieurs jusqu'au bromure de n*-heptyle, et comme réactifs antagonistes, le nitrate et le perchlorate d'argent. Nous avons choisi comme milieu réactionnel la gamme de mélanges hydroacétoniques allant de l'acétone anhydre à l'acétone avec 70 p. 100 d'eau.*

Nos résultats cinétiques montrent :

a) *l'inexistence dans les conditions expérimentales employées d'une action catalytique de l'halogénure d'argent précipité ;*

[108] I. DOSTROVSKY et E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1946, 157, 171.
[109] E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3173, 3187.
[110] P. B. D. de LAMARE, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3180.
[111] C. G. SWAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1119, 2989.

b) *l'influence du solvant sur les produits de réaction ;*

c) *une variation systématique de l'ordre de la réaction en fonction des concentrations initiales des réactifs et du milieu ;*

d) *la participation à la phase lente de la réaction d'entités nucléophiles et électrophiles ;*

e) *l'influence de la nature du sel d'argent sur la variation de la vitesse de réaction, en fonction de la composition du milieu.*

L'interprétation de ces résultats a été effectuée à l'aide des facteurs physico-chimiques qui caractérisent le système réactionnel. Nous avons envisagé l'action de l'argent sous forme d'associations ioniques, et les prévisions qui en découlent sont en bon accord avec l'expérience. Cependant un traitement quantitatif du problème est encore prématuré.

Notre étude confirme les idées modernes sur la continuité des mécanismes, dans les réactions de substitution, qui se manifeste par une variation graduelle de l'état de transition de la réaction, en fonction de la structure organique considérée, de la nature du sel d'argent et du milieu.

Nos résultats infirment les interprétations de très nombreux devanciers ; ils montrent que la déshalogénation argentique ne peut être considérée comme une réaction simple (biparticulaire) que dans des milieux réactionnels très particuliers. Dans la plupart des cas, le processus élémentaire fait appel à une participation électrophile et à une participation nucléophile qui s'apparentent, soit à un mécanisme concerté, soit à un mésomécanisme. Nous ne sommes d'ailleurs pas loin de penser que les deux points de vue sont absolument équivalents.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Résonance magnétique nucléaire des composés organiques halogénés

Vu et approuvé :
Paris, le 24 mai 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

E. MELENDEZ-ANDREU

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson

Dépôt légal : 1962, 4e trimestre, n° d'ordre 3888, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A., Laval, n° 4527. — 11-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 7**, 1962